



Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lyon – Université Claude Bernard Lyon 1

Spécialité : Chimie

Institut Lumière Matière, École Doctorale de Chimie de Lyon

Présentée et soutenue publiquement le 7 juillet 2014

Par Thomas Brichart

Traceurs fluorescents à base de lanthanides en milieu complexe

Rapporteurs :

Fabien Miomandre, Maître de conférences, École Normale Supérieure, Cachan, France

Céline Frochot, Professeur des Universités, Université de Lorraine, France

Examinateurs :

Olivier Tillement, Professeur des Universités, Université de Lyon, France – Directeur de thèse

Matteo Martini, Maître de Conférences, Université de Lyon, France – Directeur de thèse

Tor Bjørnstad, Professeur, Institute For Energy Technology – Université d'Oslo, Norvège

Christian Hurtevent, Total S.A., France

Gérard Panczer, Professeur des Universités, Université de Lyon, France

Pascal Perriat, Professeur des Universités, INSA de Lyon, France

Traceurs fluorescents à base de lanthanides en milieu complexe

Les traceurs sont des espèces permettant de déterminer la position ou la distribution d'un produit et ceux-ci sont aujourd'hui présents dans de très nombreux domaines. Bien que chacune des applications possède un cahier des charges bien spécifique, il est possible de les retrouver dans des domaines aussi divers que la médecine (agents de contraste), l'anti-contrefaçon ou encore l'exploration géologique.

Nous avons ainsi développé des traceurs d'eau d'injection pétrolière composés de complexes de lanthanides. Ces traceurs, dérivés du DOTA, ont pu être détectés à des concentrations inférieures au ppb, grâce à un appareillage simple et compact. Cette détection fut rendue possible par l'utilisation de la fluorescence en temps résolu, qui permet de contourner le bruit de fond créé par la fluorescence intrinsèque des résidus pétroliers présents dans les eaux de production.

Nous avons également montré comment il était possible, grâce à une synthèse en microémulsion, d'encapsuler différents luminophores au sein d'une nanoparticule composée d'un cœur d'or et d'une coquille de silice. Ainsi, ces nanoparticules ont pu être utilisées comme traceurs intelligents afin de recueillir des informations sur les propriétés physico-chimiques au sein des puits comme la température, le pH, la proportion entre différents solvants, etc.

Enfin nous avons pu montrer comment une utilisation judicieuse des lanthanides et des propriétés complexantes des inhibiteurs de dépôts minéraux pouvait permettre leur dosage grâce à une méthode à la fois simple et rapide. Ce dosage permettra alors d'ajuster leur concentration dans les différents puits de production de pétrole.

Mot Clés : Traceurs, Fluorescence, Lanthanide, Complexe, Pétrole, Chélate, Temps résolu, Spectroscopie

Lanthanide-based fluorescent tracers in complex media

Tracers are objects allowing the determination of the position or the distribution of a product; tracers are currently used in a great variety of domains. Despite the fact that each field has its own specifications, it is possible to find tracers in medicine (contrast agents), anti-counterfeiting or geological exploration.

We have developed lanthanide complex tracers for oil field injection waters. Those tracers, derived from the DOTA, have been detected at concentration lower than 1 ppb, thanks to a simple and compact apparatus. This detection has been made possible by the use of time-resolved fluorescence spectroscopy, this technique allows us to get rid of the background noise created by the intrinsic fluorescence of oil residues that are present in production waters.

We also demonstrated how we can, through a reverse microemulsion synthesis, encapsulate several different dyes inside a single nanoparticle composed of a gold core and a silica shell. We showed as well, how those particles can be used as *smart* tracers to gather data, such as temperature, pH, solvents, etc. inside the well.

Finally the use of lanthanides and scale inhibitors properties allowed us to create a simple and fast dosing protocol of such scale inhibitors in injection waters. This dosage will then allow the quick adjustment of their concentration inside each well.

Keywords: Tracers, Fluorescence, Lanthanides, Complex, Oil, Chelates, Time-resolved, spectroscopy

*Where the world ceases to be the scene of our personal hopes and wishes,
where we face it as free beings admiring, asking and observing,
there we enter the realm of Art and Science*

Albert Einstein

Remerciements

Je remercie en premier lieu Céline Frochot et Fabien Miomande d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Tor Bjørnstad, Christian Hurtevent, Gérard Panczer et Pascal Perriat d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Olivier Tillement, pour m'avoir proposé cette thèse et pour m'avoir accompagné depuis mon premier stage en M1 il y a 4 ans. Je voudrais le remercier de m'avoir poussé à chercher à aller chercher toujours plus loin, à me remettre en question ... Je le remercie de m'avoir soutenu et de m'avoir permis de participer à autant de projets variés et à la rédaction de nombreux brevets dans le cadre de ma thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il a placée en moi. Enfin je le remercie pour toutes les corrections qu'il a pu apporter à ce travail.

Vorrei anche particolarmente ringraziare Matteo Martini. Grazie per questi 3 anni di impeccabile accompagnamento. Grazie per l'immenso aiuto fornito nell'apprendere le sintesi, la spettrofluorimetria e nella stesura della tesi, dei brevetti e delle pubblicazioni. Grazie per avermi trasmesso il tuo rigore e la tua precisione nel metodo. Grazie anche per il cioccolato, i dolci, le pizze, le conversazioni senza fine sulla superiorità della mela. Sei un capo straordinario, che merita una grande ammirazione. Continua a lavorare come fai...

Je remercie aussi tout particulièrement François Lumière d'avoir pris du temps pour corriger ce travail. Merci pour ton aide, tes conseils et tes précieuses corrections. Tu resteras à jamais un guide spirituel pour tous tes étudiants ainsi que pour les fans de Francis Huster.

Il convient également de remercier ceux aux côtés de qui j'ai pu travailler toutes ces années, l'ensemble de l'équipe Fennec. De tous ses membres, certains sont sortis du lot. Je pense notamment à Nicolas "Croutier" Crowther, citoyen de sa majesté mais sympathique, qui m'a beaucoup aidé pour le projet traceurs réalisé avec Total. Je pense aussi à l'assistant ingénieur Frossetti qui bien qu'il soit roux est compétent, j'espère qu'un autre doctorant viendra pour te télécharger tes séries. À la grosse Sancey, tu présentes deux défauts majeurs : tu es biologiste et tu passes tes vacances à Assigny, ceci étant dit cela a toujours été un plaisir de t'avoir pour collègue. À sergent Carlito Garcia, tu m'as bien souvent ouvert la voix et montré le

chemin, nous n'avons pas travaillé ensemble autant que j'aurais aimé, mais qui sait dans le futur ... À Clabaut 3000, un branleur efficace comme il en existe peu. À Momo Metidji, notre minorité visible, un doctorant qui a du potentiel surtout, beaucoup de potentiel ... mais pas dans le football. Merci aussi à tous les autres membres de l'équipe que j'ai pu croiser au cours de ces années et qui ont permis de créer une ambiance de travail agréable. Mais surtout, merci Dalila !

Merci à mes parents, et particulièrement à ma mère, pour avoir corrigé les trop nombreuses fautes de français et m'avoir toujours apporté leur soutien durant mes études et plus particulièrement pendant ces trois dernières années. Enfin merci à mes frères, sœurs, belles-sœurs et amis qui, de près ou de loin, m'ont toujours soutenu. Merci tout particulièrement à Delphine de m'avoir supporté et encouragé depuis 2 ans.

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	7
Liste des abréviations	11
Introduction générale	12
Chapitre 1 : État de l'art.....	14
A. Quid d'un traceur.....	14
1. <i>Être détecté</i>	14
2. <i>Être quantifié</i>	17
3. <i>Coder</i>	17
B. Applications des traceurs.....	18
1. <i>Traceurs médicaux</i>	18
2. <i>Traceurs forensique</i>	20
3. <i>Traceurs anti-contrefaçon</i>	21
C. Apport du laboratoire sur les traceurs	22
1. <i>Luminescence</i>	22
2. <i>Les lanthanides</i>	28
3. <i>Intérêt des nanomatériaux</i>	34
D. Spécificité dans le domaine pétrolier.....	35
1. <i>Rôle des traceurs géologiques</i>	35
2. <i>Nature des traceurs existants</i>	39
3. <i>Cahier des charges</i>	41
4. <i>Traceurs utilisés</i>	44
5. <i>Notre proposition</i>	47
Chapitre 2 : Synthèse des traceurs.....	49
A. Traceurs à base de complexes de terres rares	49
1. <i>Choix des complexes</i>	49
2. <i>Synthèse et préparation</i>	50
3. <i>Propriétés photophysiques</i>	51
4. <i>Possibilités de modification</i>	52
5. <i>Intérêt en fluorescence à temps résolu</i>	54
B. Traceurs nanoparticulaires – première synthèse.....	57

1. <i>Synthèse</i>	58
2. <i>Propriétés</i>	66
C. Traceurs nanoparticulaires – seconde synthèse	71
1. <i>Synthèse</i>	71
2. <i>Caractérisation</i>	72
D. Conclusion partielle.....	73
Chapitre 3 : Traceurs géologiques	75
A. Protocole de test.....	75
1. <i>Préparation des solutions</i>	75
2. <i>Préparation des carottes</i>	77
3. <i>Test des traceurs</i>	78
B. Traceurs à base de complexes de lanthanides	79
1. <i>Tests de perméation</i>	79
2. <i>Test de perméation en multi-traçage</i>	85
3. <i>Tests de vieillissement</i>	87
4. <i>Tests de partitionnement</i>	90
5. <i>Détection à haute dilution</i>	91
6. <i>Conclusion partielle</i>	98
C. Traceurs nanoparticulaires	99
1. <i>Expériences à haute concentration</i>	99
2. <i>Expériences à haute dilution</i>	101
3. <i>Conclusion partielle</i>	102
D. Smart tracers	103
1. <i>Détection de la température</i>	103
2. <i>Détection du pH</i>	104
3. <i>Détection de solvant</i>	105
4. <i>Conclusion partielle</i>	106
E. Conclusion	107
Chapitre 4 Marquage d'inhibiteurs de dépôts.....	109
A. Problématique.....	109
B. Cahier des charges.....	111
C. Principe de fonctionnement.....	111
1. <i>Méthode de greffage de sonde</i>	112
2. <i>Méthode de complexation a priori</i>	116
3. <i>Méthode de complexation a posteriori</i>	117

D. Résultats	118
1. Méthode de greffage de chélates luminescents	118
2. Méthode de complexation <i>a posteriori</i>	121
E. Mise au point d'un protocole de dosage.....	132
F. Conclusion	134
Conclusion générale.....	136
Références Bibliographiques	139
Annexe A : Nanozeolites-LTL with Gd³⁺ deposited in the large and Eu³⁺ in the small cavities as an MR-Optical imaging probe	143
Annexe B : Traceurs fluorescents pour le marquage d'eaux d'injection de champs pétroliers	151
Annexe C : Nanotraceurs pour le marquage d'eaux d'injection de champs pétrolier	184
Annexe D : Fluides traceurs à effet mémoire pour l'étude d'un gisement pétrolier...	219
Annexe E : Méthode pour ajuster le taux d'inhibiteurs dans un puits de pétrole ou de gaz.....	250
Annexe F : Procédé de marquage de la nacre	288

Liste des abréviations

ADN	Acide Désoxyribonucléique	ICP	Inductively Coupled Plasma
AGuIX	Agent de Guidage pour l'Irradiation X	IR	Infrarouge
APTES	(3-aminopropyl)triéthoxysilane	IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
Da/kDa	Dalton / kilodalton	IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
DEG	Diéthylène glycol	MES	Mercaptoéthanesulfonate
DEL	Diode Électroluminescente	MS	Spectrométrie de Masse
DETA	Diéthylènetriamine	NHS	N-hydroxysuccinimide
DETMP	Acide diéthylènetriamine penta(méthylènephosphonique)	p.d.u.	Unités déterminées par le protocole
DLS	Diffusion dynamique de la lumière	PCTA	acide 3,6,9,15-Tetraazabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene-3,6,9-triacétique
DMSO	Diméthylsulfoxyde	Pdl	Indice de Polydispersité
DO3AM	2,2',2"-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triyl)triacetamide	PEG	Polyéthylène glycol
DOTA	acide 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododécane-1, 4, 7, 10-tétraacétique	PET	Tomographie par Émission de Positons
DOTAEt	tetraethyl 2,2',2",2""-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayl)tetraacetate	PM	Photomultiplicateur
DOTAG	acide 2,2',2"--(10-(2,6-dioxotetrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triyl)triacétique	ppb	Partie par milliard
DOTAM	2,2',2",2""-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayl)tetraacetamide	ppm	Partie par million
DTPA	acide 2,2',2",2""-(((carboxymethyl)azanediyl)bis(ethane-2,1-diyl))bis(azanetriyl)tetraacetique	ppt	Partie par billion
DTPABA	Acide diéthylènetriamine-pentaacétiquebis(anhydride)	PTI	Photon Technology International
EDC	1-ethyl-3-(3-diméthulaminopropyl)carbodiimide	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
EOR	Récupération de Pétrole Améliorée	S/N	Signal / Bruit
FBA	Acides fluorobenzoïques	Si-12	N-(3-Triéthoxysilylpropyl) gluconamide
FITC	Fluorescéine isothiocyanate	Si-20	3-(Triéthoxysilyl) propylsuccinic anhydride
FI1	Acide poly(4-styrenesulfonique -co-maléique	SOR	Saturation Résiduelle de Pétrole
HPLC	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance	S_{orw}	Residual Oil Saturation to Water
		TEM	Microscopie Électronique à Transmission
		TEOS	Tétraéthoxysilane
		UV	Ultraviolet
		VP	Volume Poreux
		W/O	Eau dans l'huile
		YAG	Grenat d'Yttrium et d'Aluminium
		λ_{exc}/λ_{em}	Longueur d'onde d'excitation / d'émission

Introduction générale

Depuis la Rome antique¹ – où l'on utilisait des colorants pour déterminer le chemin emprunté par les cours d'eaux souterrains – les traceurs sont étudiés et utilisés pour permettre l'exploration des sous-sols. Leur utilisation s'est depuis très largement diversifiée et comme l'affirmait Wolkersdorfer en 2008, "Une fois qu'ils en entendent parler, de nombreuses personnes dans le domaine des eaux souterraines veulent utiliser les traceurs pour leurs études".¹ Les diverses applications ont été rendues possibles par l'amélioration des techniques de détection. Ainsi les traceurs sont désormais présents dans des domaines aussi divers que l'archéologie (datation au carbone 14)², la médecine (agents d'imagerie)³, la géologie (étude des flux souterrains)⁴, l'anti-contrefaçon⁵ et bien d'autres domaines. Chaque domaine impose alors aux traceurs un cahier des charges spécifique dépendant des conditions d'utilisation.

Nous nous intéresserons dans cette thèse aux traceurs géologiques et plus particulièrement à ceux employés pour étudier les eaux d'injection dans les puits de pétrole. Ces traceurs sont en effet un des rares moyens pour permettre une exploitation optimale de cette ressource limitée.⁶ Le milieu complexe que constitue le mélange de pétrole et d'eaux de formation ou d'injection représente cependant un sérieux défi dans la conception de traceurs adaptés à cette utilisation.

Nous avons choisi de développer des traceurs dont le mode de détection serait la luminescence ; en effet cette technique constitue le cœur du métier de notre institut. Nous avons également opté pour les lanthanides à cause de leurs propriétés de luminescence spécifiques (temps d'émission longs, pics d'émission et d'excitation fins et spécifiques). L'incorporation de ces luminophores particuliers au sein de nano-objets, pour permettre par exemple l'inclusion de multiples luminophores, nous a permis d'explorer les possibilités offertes par ce domaine qui suscite actuellement de nombreux "fantasmes".^{7,8} Il s'agit là, comme nous le verrons, de domaines porteurs et dont nous sommes encore loin d'avoir atteint les limites.

Nous ferons, dans une première partie, un tour d'horizon de l'état de l'art lié aux traceurs, à l'intérêt de la luminescence et plus particulièrement à la luminescence

[†] Version originale : "Many people in the mine water field want to use tracers for their studies once they hear what tracers can do"

des lanthanides comme émetteur de signal pour la détection, et enfin nous étudierons les avantages liés au monde nanométrique pour la conception de traceurs couramment utilisés dans l'industrie pétrole.

Dans une seconde partie du manuscrit, nous décrirons les traceurs développés pour l'amélioration de l'actuelle exploration géologique pour la production de pétrole : en commençant par les travaux effectués sur des traceurs composés de complexes de lanthanides, nous terminerons sur ceux effectués sur des nanoparticules interactives (avec le milieu traversé ou des éléments présents dans ce milieu) capables de transmettre de nombreuses informations.

Enfin une troisième partie décrira les techniques et méthodes découvertes pour permettre la quantification d'inhibiteurs de dépôts minéraux au sein d'unités de production pétrolière.

Chapitre 1 : État de l'art

A. Quid d'un traceur

L'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) définit un traceur comme étant "une substance étrangère mélangée ou attachée à une substance donnée pour permettre de déterminer la distribution ou la position de cette dernière".^{9,10} À partir de cette définition et des caractéristiques des différents traceurs, on peut les classer comme étant (i) physiques s'ils sont attachés à l'objet à tracer, (ii) chimiques lorsque ceux-ci ont des propriétés similaires à la substance marquée et qu'ils sont mélangés avec cette substance, (iii) isotopiques si les traceurs sont constitués d'isotopes stables et peu courants de l'élément à tracer et (iv) radioactifs si les traceurs, physiques ou chimiques, possèdent la radioactivité comme propriété distinctive qui permet leur détection. Dans cette thèse, nous développerons principalement les traceurs chimiques.¹⁰

La première interrogation lorsque l'on parle d'un traceur concerne généralement son utilité. Un traceur sert à déterminer la distribution et/ou la position d'un objet, d'un fluide ou d'une substance dans l'espace et dans le temps quand cela n'est pas possible directement. Il doit donc posséder un certain nombre de caractéristiques pour pouvoir remplir cette fonction, celles-ci seront décrites dans les paragraphes suivants.

1. Être détecté

Un traceur doit avant tout pouvoir être détecté et ce de manière la plus simple qui soit, sans ambiguïté et avec le maximum de précision possible. Les possibilités de détection pour un traceur sont directement liées à ses propriétés physico-chimiques et en conséquence aux outils de détection requis.

Chaque outil de détection possède ses propres limites. Les limites d'une technique de détection peuvent être liées à sa résolution, temporelle comme spatiale, à sa sensibilité, à sa portabilité ou encore à son prix. Pour exemple, dans un domaine comme l'imagerie médicale, les résolutions spatiales et temporelles de

différentes techniques proposées (qui ne comprennent pas forcément l'utilisation de traceurs) ont été reprises Figure 1.¹¹

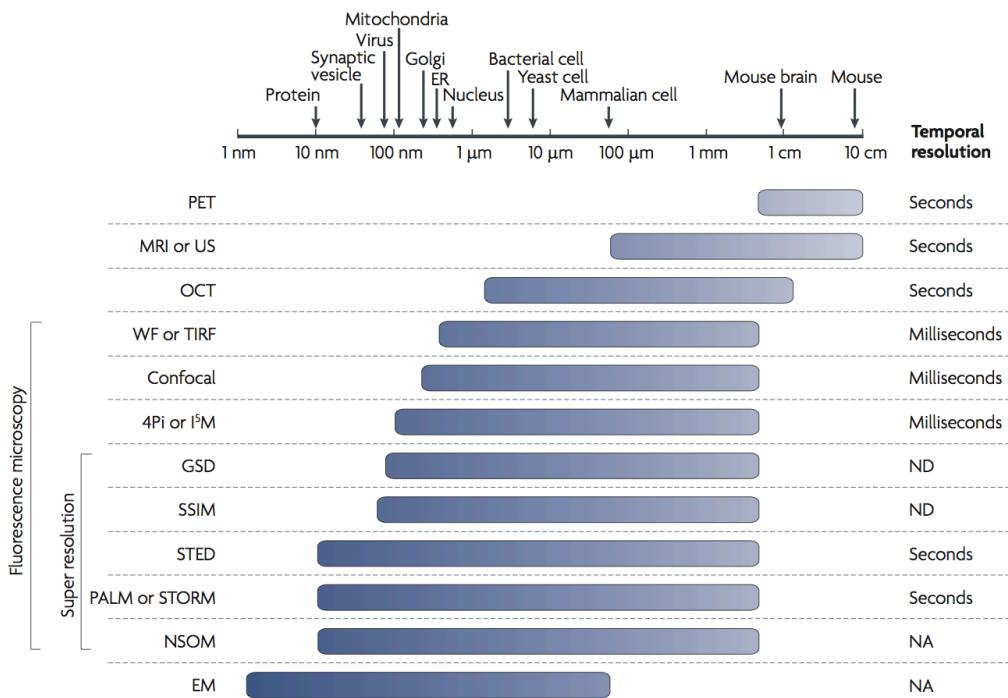


Figure 1. Comparaison des résolutions spatiales et temporelles de différentes techniques d'imagerie médicales (EM : Microscopie électronique, NSOM : Microscopie optique en champ proche, GSD : Ground-State depletion, SSIM : Saturated structured-illumination microscopy, ER: Reticulum endoplasmique, MRI : Imagerie par Résonance Magnétique, OCT : Optical Coherence Tomography, PALM : photoactivated localization microscopy, PET : Positron-Emission Microscopy, STED : Stimulated Emission Depletion, STORM : Stochastic Optical Reconstruction Microscopy, TIRF : Total Internal Reflection Fluorescence, US : Ultra-sons, WF : Wide-field microscopy)¹¹

De nombreuses techniques sont accessibles pour la détection de traceurs chimiques. Parmi toutes ces techniques on peut noter les principales qui sont :

- (i) L'absorption : cette technique possède une très grande précision y compris à très basse concentration (de l'ordre du ppb). Il s'agit également d'une technique peu coûteuse, simple et rapide, où l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration du traceur, sauf dans certains cas spécifiques (agrégation, effet de peau, ...). Cependant il peut être difficile de différencier plusieurs produits par le biais de cette technique. Par exemple, le KI autrefois utilisé dans l'exploration hydrologique possède une absorption centrée à 225 nm où la plupart des composés issus du pétrole absorbent, ce qui rend sa déconvolution lourde. Son utilisation au sein de milieux complexes est également rendue difficile par son principe même de fonctionnement. En effet, l'absorption compare un flux de photons passant par une

référence et un flux de photons passant par l'échantillon. Des différences minimes (10 % de lumière transmise correspond à une densité optique (D.O.) de 1) sont donc plus difficiles à distinguer dans un milieu où chaque molécule ou ion possède son absorption propre.¹²

- (ii) La détection radioactive constitue la technique dotée de la plus grande sensibilité (limite de détection de l'ordre du 10^{-3} ppt) ; les techniques comme la scintigraphie rencontrent donc aujourd'hui un grand succès pour les applications médicales. Cette technique nécessite néanmoins l'utilisation d'isotopes qui peuvent se révéler dommageable pour les objets étudiés ou pour leur environnement, surtout à long terme.^{13,14}
- (iii) Les techniques d'analyses élémentaires telles que l'ICP (Inductively Coupled Plasma) sont longues, très coûteuses et nécessitent un équipement encombrant par rapport à d'autres techniques. De plus ces analyses sont dépendantes du milieu étudié et des éléments qui y sont naturellement présents. La limite de détection d'une telle technique se situe cependant entre 1 ppb (dans le cas d'une ICP couplée à un module d'absorption atomique) et 0,01 ppt (partie par milliard) (pour certains éléments dans le cas d'une ICP couplée à un module de spectrométrie de masse).¹⁵
- (iv) Le magnétisme : cette technique est aujourd'hui très utilisée notamment dans le milieu médical avec l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) et dans le domaine de l'analyse chimique avec la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Le problème reste néanmoins similaire au problème posé par l'analyse élémentaire, c'est à dire un coût élevé et un équipement encombrant et/ou peu adaptable à un environnement "de terrain" ; il convient également de ne pas oublier la quantité de composés magnétiques naturellement présents dans le sous-sol qui peut augmenter le bruit de fond. Sa sensibilité est aujourd'hui de l'ordre du ppb.¹⁶
- (v) La luminescence : cette technique est aujourd'hui très étudiée et notamment pour les applications géologiques et médicales. En effet, la luminescence présente une très grande sensibilité, de plus elle permet

de distinguer aisément plusieurs composés différents (spécificité). La sensibilité de certains composés luminescents à base de terres rares peut atteindre des concentrations de l'ordre du ppt voir 10^{-3} ppt pour certaines molécules organiques.¹⁷ De plus, elle est facile à mettre en place, peu chère et peut être adaptée à de nombreux environnements.¹⁸

2. Être quantifié

La quantification d'un traceur n'est pas toujours nécessaire et ceci dépend du cahier des charges. En effet, certains traceurs renseignent uniquement sur la position de la substance ou de l'objet à tracer et nécessitent donc uniquement de pouvoir être détectés afin d'établir un constat simple et rapide sur leur présence.

De nombreux traceurs nécessitent cependant de pouvoir être quantifiés. Cette quantification peut alors permettre d'affiner l'étude de la distribution. Dans le cas du traçage d'une molécule dans des organismes biologiques, cela permet notamment de connaître les zones d'accumulation préférentielles du traceur. L'objectif est de pouvoir déterminer, non seulement la position dans le temps ou dans l'espace, mais également la quantité ou concentration de la substance ou de l'objet à tracer. La quantification d'un traceur est indéniablement une caractéristique supplémentaire intéressante pour l'utilisation d'un traceur.

Il faut alors distinguer deux limites : (i) la limite de détection, et (ii) la limite de quantification. La limite de détection correspond à la concentration à partir de laquelle il est possible de détecter le traceur sans ambiguïté et donc de conclure sur sa présence (ce point est lié à la sensibilité de l'ensemble détecteur-traceur). La limite de quantification, quant à elle, correspond à la concentration à partir de laquelle, il est non seulement possible de détecter le traceur, mais également de le quantifier, c'est-à-dire de déterminer une relation mathématique entre sa concentration et le signal obtenu.¹⁹

3. Coder

La codification d'une information est un outil supplémentaire lié aux propriétés intrinsèques du traceur. Cette information peut être chiffrée à la manière d'un code-

barres sur un produit de consommation. Cette propriété d'un traceur est particulièrement intéressante dans le cadre des applications d'anti-contrefaçon ou dans le cas de multiples traçages sur une même zone.²⁰

Pour protéger un matériau ou un objet contre la contrefaçon, une information peut alors être codée au sein de l'objet. De cette façon, si le mode de détection est découvert, l'information reste secrète. Ce code connu uniquement du fabricant peut faire référence à un objet unique ou à une date, un lieu ou un fabricant particulier.²⁰

Des encres luminescentes contenant des codes ont pu être réalisées en faisant varier la taille et la concentration de quantum dots à l'intérieur de celles-ci. La technique permet alors de créer un million de codes uniques par la combinaison de six tailles de particules différentes et de dix concentrations utilisables. Cette encre anti-contrefaçon peut être incluse dans la fabrication de billets de banque, de passeports ou de papiers d'identité.²¹

B. Applications des traceurs

À ce jour, chaque application implique pour les traceurs un cahier des charges très spécifique et très différent en fonction de son domaine d'utilisation. Il n'existera jamais de traceur universel mais un traceur optimal pour chaque ensemble de conditions d'utilisation est envisageable. Comme nous le verrons au cours des chapitres 2 et 3, l'utilisation de traceurs pour l'exploration géologique nécessite de doper la stabilité à haute température et/ou la comptabilité avec les matériaux présents dans l'environnement. Voici quelques exemples où sont mis en relief différents paramètres liés aux domaines d'application.

1. Traceurs médicaux

Un des plus larges domaines d'application actuel des traceurs est le médical. Ceux-ci permettent une amélioration de la visualisation de certains détails au sein des tissus ou des organes. Certains traceurs peuvent être greffés directement à des brins d'ADN (Acide Désoxyribonucléique), ou à des protéines pour tracer leur déplacement au sein de divers organismes (cellules, organes, corps). D'autres traceurs peuvent être injectés directement dans le sang dans le but de permettre le suivi de conditions pathologiques comme les cancers.²²⁻²⁴

La détection de ces traceurs dans le domaine médical au service de l'imagerie s'effectue généralement par IRM, scanner, ou scintigraphie, d'autres techniques sont cependant également mises en œuvre.¹⁶ Ces différentes techniques de détection possèdent chacune divers avantages et inconvénients, notamment au niveau de leurs résolutions spatiales et temporelles comme cela a été montré Figure 1. Cependant, un des enjeux fondamentaux des traceurs médicaux concerne leur stabilité et leur absence de toxicité pour les organismes étudiés.^{25,26}

Ces différents traceurs doivent dans certains cas posséder une stabilité à long terme dans des conditions bien particulières de pH, d'osmolarité, de température et de milieu car leur dégradation peut conduire à la formation de composés toxiques. Pour des organismes humains par exemple, il est nécessaire que les particules soient stables à pH 7,4, 300 mOsm/l, 37°C ; ne présenter aucune toxicité et ne surtout pas être détectés par le système immunitaire de l'organisme pour prévenir une élimination trop précoce.^{16,27}

Le dernier challenge posé lors de l'utilisation de traceurs dans les milieux médicaux est celui de leur méthode de détection. Ces traceurs permettent d'évaluer un milieu en perpétuel changement et doivent donc pouvoir être analysés rapidement (quelques minutes à quelques heures seulement). Pour éviter des interventions trop intrusives, ces traceurs doivent pouvoir être détectés sans contact direct. C'est pour cette raison que des techniques telles que le scanner, la scintigraphie ou l'IRM sont le plus souvent utilisées dans le domaine médical. À ces techniques on peut également ajouter la fluorescence dans l'IR, les tissus biologiques présentant une certaine transparence à ce type de rayonnement. L'absorption de l'eau ainsi que divers composants absorbants des tissus est présentée Figure 2, sur celle-ci la fenêtre optimale d'analyse située entre 800 et 1000 nm est mise en évidence. Ceci permet alors d'effectuer des analyses de luminescence jusqu'à une profondeur de quelques centimètres en utilisant les luminophores appropriés. Une analyse au delà de quelques centimètres est toutefois rendue impossible par la forte diffusion induite par les tissus ainsi que par l'absorption de l'eau. Parmi les traceurs fluorescents utilisés, on peut citer les cyanines ou encore les fluorescéines.^{16,28}

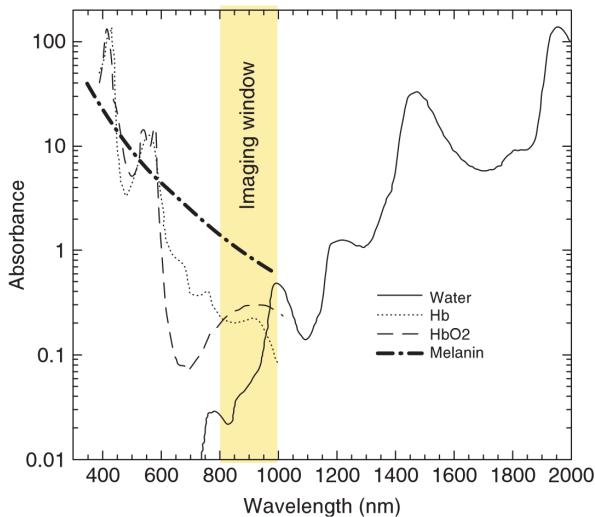


Figure 2. Spectre d'absorption de l'eau ainsi que des principaux composés absorbants des tissus. La fenêtre optimale d'imagerie entre 800 et 1000 nm est mise en évidence en jaune.²⁸

2. Traceurs forensique

La science *forensique* concerne les outils et méthodes utilisées pour résoudre des problématiques posées par le domaine de la criminalistique. En science *forensique*, de nombreux traceurs sont utilisés pour les analyses réalisées par la police scientifique. L'exemple le plus connu est celui du luminol, ce composé luminescent découvert en 1939 qui permet la détection de tâches de sang même anciennes. Un oxydant est nécessaire pour provoquer la luminescence, il s'agit également de l'activateur (H_2O_2). Le fer présent dans le sang catalyse la réaction de dismutation de H_2O_2 en H_2O et O_2 . C'est ce dernier qui réagit avec le luminol afin de produire l'espèce luminescente.²⁹ Cette utilisation est couramment visible dans de nombreuses séries télévisées (Les experts, NCIS, etc.³⁰). Pour ces applications, les traceurs nécessitent de posséder plusieurs caractéristiques comme la spécificité avec l'élément recherché, la rapidité d'analyse, une détectabilité aisée, etc.³¹

Les traceurs pour les analyses légales doivent en effet pouvoir être détectés très facilement et dans certains cas à l'œil nu sans déplacement du substrat et pouvoir être spécifiques de certaines substances (e.g. le sang, les empreintes digitales). Dans le cadre de la recherche menée sur des systèmes de mise en évidence de traces papillaires conduites en collaboration avec notre laboratoire, des traceurs nanoparticulaires (cœur d'or – coquille de silice) contenant des *quantum dots* hautement luminescents ont été développés. La synthèse de ces particules est réalisée en microémulsion inverse (eau dans l'huile). Ces traceurs présents en

solution peuvent alors être déposés sur les objets à tester. Après un lavage, un éclairage UV permet de révéler les différentes traces. Ces traceurs sont en effet spécifiques des traces organiques. Cette spécificité est réalisée à l'aide d'une fonctionnalisation de surface positive des nanoparticules permettant une accroche sur les dépôts organiques. Cette fonctionnalisation de surface est réalisée à l'aide de N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyldiméthoxysilane (Figure 3).

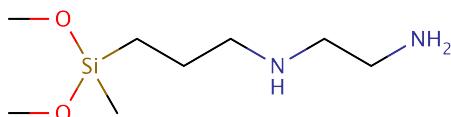


Figure 3. Structure du N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyldiméthoxysilane

Cette utilisation de nanoparticules luminescentes en solution permet d'éviter le dépôt de poudres par brossage. Cette technique résulte en effet bien souvent en une dégradation des traces empêchant leur analyse. Deux comparaisons entre les deux techniques sont présentées en exemple Figure 4.

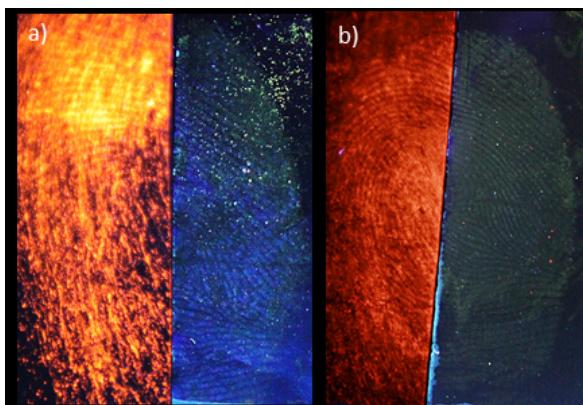


Figure 4. Comparaison entre deux détections (a et b) de traces papillaires effectuées par brossage (à gauche) et par dépôt de solution de nanoparticules (à droite)

3. Traceurs anti-contrefaçon

Les traceurs sont aujourd'hui très utilisés dans la lutte contre la contrefaçon. En effet, dans ce cadre, les traceurs occupent une place centrale pour permettre la vérification de la provenance et l'authentification d'un produit. À cet effet, il est souvent nécessaire que les traceurs puissent coder une information (producteur, origine, date, référence, etc.). Il est possible de placer sur un produit un traceur qui permet de contenir ces informations de plusieurs manières. L'utilisation de micro-puce, ou micro-gravure réalisée par laser est aujourd'hui employée pour certains

produits de luxe, cependant cette technique est coûteuse et nécessite un codage "un à un" de chacun des produits.³¹

Un procédé automatisé et peu onéreux est préférable pour pouvoir marquer le plus grand nombre d'objets possible. De plus, l'analyse doit être rapide et ne pas nécessiter d'étapes trop coûteuses. Enfin et surtout, ces traceurs ne doivent pas pouvoir être détruits sans dégrader le produit qu'il code, ni pouvoir être décelé trop facilement et enfin, ne pas gêner l'utilisation du produit.

La DARPA (Agence pour la recherche avancée dans le domaine de la défense des États Unis[‡]) a ainsi commencé le développement d'un marquage de puces électroniques à base d'ADN afin de pouvoir vérifier l'authenticité de celles-ci pour ses installations.³²

C. Apport du laboratoire sur les traceurs

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'Institut Lumière Matière, les compétences particulières que ce laboratoire pouvait apporter ont donc été prises en compte. Le laboratoire et l'équipe au sein de laquelle j'ai travaillé sont spécialisés dans les domaines de la luminescence, et plus particulièrement de la luminescence des lanthanides, et des nanomatériaux. Il est donc important de comprendre les enjeux et avantages découlant de l'utilisation de la luminescence, des lanthanides en tant que luminophores et dans les nanomatériaux. Sur ce dernier point, notons que des nanoparticules sont développées au sein de l'équipe pour des applications de traçage dans le domaine géologique ainsi que dans le domaine de la recherche médicale depuis plusieurs années.

1. Luminescence

a) Rappels sur la luminescence

(i) Généralités

Dans les conditions standard, les électrons d'un matériau occupent le niveau d'énergie électronique le plus faible, aussi appelé niveau fondamental. Suite à

[‡] Defense Advanced Research Projects Agency

l'absorption d'un photon, et si l'énergie de ce photon est suffisante, un électron peut passer dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. Cet état n'étant pas stable car défavorable énergétiquement, les électrons retournent à leur niveau fondamental S_0 par différents mécanismes de désexcitation. Certains de ces mécanismes de désexcitation entraînent la production d'un photon. La luminescence est alors définie comme étant la capacité d'un matériau à pouvoir restituer sous forme de photons l'énergie absorbée lors de leur excitation.¹⁸ Pour rappel les photons ont une énergie dépendante de leur longueur d'onde et égale à

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{Éq. 1})$$

avec h la constante de Planck qui est égale à $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, c la vitesse de la lumière qui est égale à $299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$ et λ la longueur d'onde du photon émis.³³

(ii) Fluorescence ou phosphorescence ?

Le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 5) permet d'illustrer en détail les différents processus de luminescence et de les différencier. Lors de l'excitation par une onde lumineuse d'un atome ou d'une molécule, un électron passe de l'état fondamental S_0 à un état singulet d'énergie supérieure S_1, S_2 , etc. Cette transition est très rapide et s'opère dans un temps de l'ordre de 10^{-15} s. Une fois l'état supérieur atteint, plusieurs chemins s'offrent à l'électron.

La première possibilité est la conversion interne (CI), transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. En solution, ce processus est suivi d'une relaxation vibrationnelle vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état final. Ce processus s'opère dans un temps de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-8} s.^{18,33}

La seconde possibilité est l'émission d'un photon qui accompagne la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$. Ce processus qui s'opère en un temps de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} s ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Suite à la perte d'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité, le spectre de fluorescence est situé à des énergies plus basses et donc à des longueurs d'onde plus grandes que le spectre d'absorption (la conversion entre énergie et longueur d'onde peut être effectuée grâce à l'équation 1 – Pour information $8066 \text{ cm}^{-1} = 1239 \text{ nm}$). La différence, en longueur d'onde ou en fréquence, entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic du spectre de luminescence de la même transition électronique est appelée "Déplacement de Stokes".^{18,33}

La troisième possibilité est appelée passage (ou croisement) inter-système (ISC) et dure de 10^{-10} à 10^{-8} s. Ce passage est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états électroniques de multiplicités différentes. Ce passage est en principe interdit par les règles de sélection de Hund mais le couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin (couple spin-orbite) peut être suffisamment important pour le rendre possible. Du nouvel état triplet noté T_n , on peut alors observer une désexcitation radiative qu'on appelle phosphorescence. Ce phénomène de phosphorescence est le phénomène le plus long puisque la durée de vie de l'état excité dans l'état triplet est généralement comprise en 10^{-6} et 1 s. Cette durée de vie particulièrement longue est dû au caractère interdit des transitions $T_n \rightarrow T_0$.^{18,33}

L'ensemble des processus décrits est repris sur le diagramme de Perrin-Jablonski présenté Figure 5.

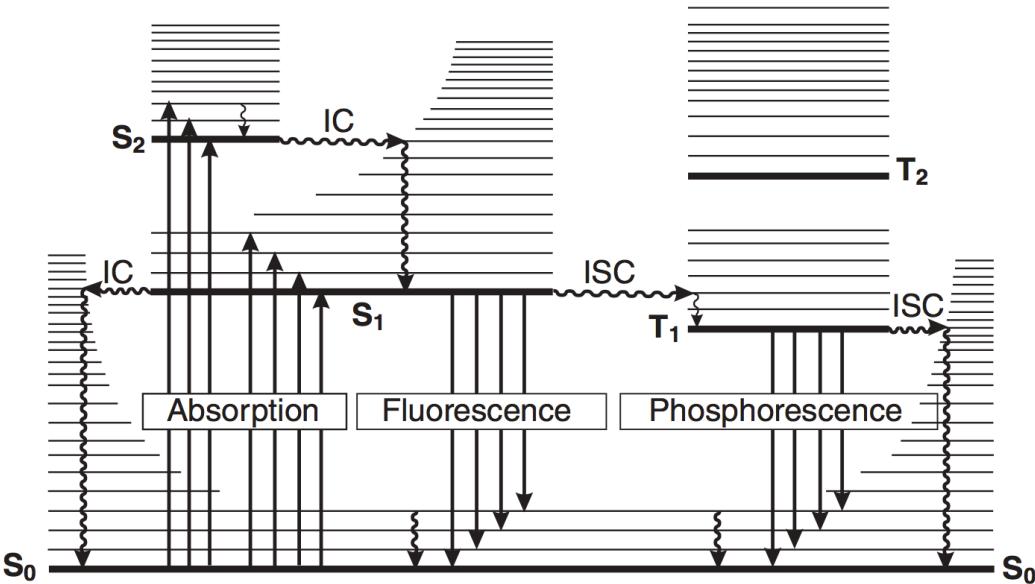


Figure 5. Diagramme de Perrin-Jablonski¹⁸ (ISC : Conversion inter-système, IC : conversion interne)

(iii) Spectres d'émission et d'excitation

Chaque espèce luminescente possède ses propres niveaux discrets d'énergies auxquels il lui est possible d'absorber (et dans un deuxième temps d'émettre) des photons.³⁴

De nombreux composés sont luminescents, qu'ils soient organiques (fluorescéine, rhodamine, etc.), inorganiques (e.g. terre rares) ou organométalliques comme les complexes de lanthanides et de ruthénium. Chaque composé luminescent possède un spectre d'absorption et un spectre d'émission qui lui est

propre. Ces spectres peuvent notamment constituer une partie de la signature spécifique d'un traceur luminescent.³⁵

b) Avantages de la luminescence

La technique de la luminescence possède de très nombreux avantages. Le premier de ces avantages concerne son prix. Même si certains luminophores organiques, notamment utilisés en biologie, peuvent apparaître très cher (quelques centaines d'euros le mg pour des Cyanines[®] ou Alexa[®]), certaines molécules ou luminophores sont plus simples à produire à grande échelle, ce qui rend leur prix plus abordable. De plus, la luminescence étant une technique avec une grande sensibilité, des quantités faibles sont souvent requises pour atteindre une limite de quantification ou de détection équivalente, généralement une concentration de l'ordre du ppb (partie par milliard). Enfin, l'appareillage nécessaire à la détection en luminescence reste dans une gamme de prix "raisonnable" et ne nécessite pas de consommables particuliers.³⁶

Un autre avantage de la luminescence est également lié au faible encombrement de son dispositif de détection et à sa possible mobilité. Il est aujourd'hui possible de concevoir des systèmes d'excitation et de détection de petite taille et performant. Ceci est notamment possible grâce à l'utilisation de DEL (Diode Électroluminescente) et à la miniaturisation de l'électronique et des détecteurs nécessaires.^{37,38}

Pour une utilisation industrielle, l'analyse est souvent rapide. Elle ne dure souvent que de quelques secondes à quelques minutes en fonction de la sensibilité recherchée. L'appareillage ne nécessite également pas ou peu de temps de chauffe ou de mise en condition.³⁹

La luminescence est également particulièrement adaptée à la production de codes, ces codes peuvent être utilisés dans des applications comme l'anti-contrefaçon (comme cela a été montré auparavant dans ce chapitre) ou dans le cadre d'une utilisation simultanée de plusieurs traceurs. Le nombre d'espèces luminescentes différentes, à la fois organiques et inorganiques, et la facilité de discrimination de ces espèces représentent alors un atout particulièrement intéressant dans le cadre de son utilisation au sein de traceurs.⁴⁰

La luminescence peut présenter, dans certaines applications, d'autres atouts. Parmi ceux-ci, on peut citer l'aspect non destructif de la technique pour l'échantillon, dans ses conditions normales d'utilisation, dans les cas des fluorophores organiques, il peut cependant apparaître un phénomène de photo-blanchiment en cas d'exposition trop prolongée à une lumière d'une forte intensité. Ce paramètre la rend particulièrement intéressante dans le cadre des applications biologiques. De plus, de nombreux luminophores sont naturellement sensibles à leur environnement (pH, température, hydratation, etc.) et permettent leur utilisation comme sondes *in-situ* donnant donc accès à certains paramètres physico-chimiques.^{18,41-43}

Enfin, l'ensemble des techniques d'analyses en luminescence est aujourd'hui une discipline particulièrement maîtrisée. Cela facilite le travail de détection et de caractérisation des différents composés luminophores.^{18,33}

Ces nombreux avantages entraînent l'utilisation de la luminescence dans de très nombreux domaines parmi lesquelles on peut citer, la production d'écran (télévision, téléphone, etc.), les lampes fluocompactes,⁴⁴ la détection en scintigraphie, l'anticontrefaçon,^{18,33,35,45-48} et l'analyse médicale,¹¹ les études géologiques ou encore les applications liées aux sciences *forensic*.⁴⁹

c) Présentation et intérêt du temps résolu

Chaque luminophore possède une durée de vie et un temps d'émission unique qui dépend en partie de sa nature. Par exemple, les molécules organiques possèdent généralement des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde et d'autres luminophores comme les métaux de transition ou les lanthanides peuvent atteindre des durées de vie allant de la centaine de nanosecondes à la milliseconde.^{47,50}

Cette propriété peut être utilisée afin de faire abstraction du bruit généré par les composants du pétrole (principalement constitué d'émetteurs dont la durée n'est que de quelques nanosecondes). Une technique peut alors permettre de séparer cette luminescence rapide d'une plus longue appartenant à des traceurs.

La technique d'analyse en luminescence en temps résolu part d'un principe simple. Ce principe consiste à introduire un retard entre l'excitation de l'échantillon par une source lumineuse et la récolte des photons par le détecteur. Ce délai est ensuite suivi d'un temps d'ouverture du détecteur appelé le Gate Time (Fenêtre de

détection). La mesure consiste en une répétition de *pulses* (impulsions lumineuses), séparées d'un temps de l'ordre de quelque dizaines de ms, et dont le signal est accumulé. Son principe est résumé Figure 6.^{18,33,47,18,33,47}

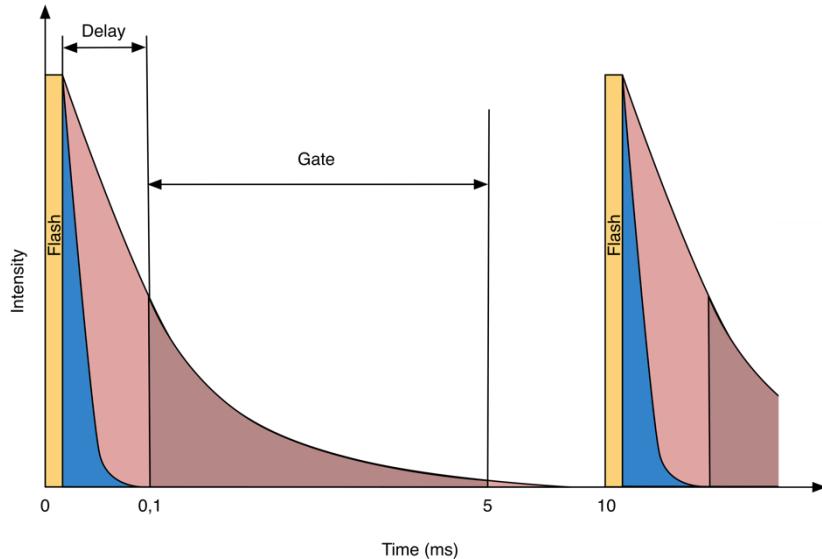


Figure 6. Schéma de principe de l'analyse en temps résolu, d'après Panczer *et al.*⁵¹

Dans son application, ce délai est le plus souvent appliqué *via* un système électronique de synchronisation de la source lumineuse et du détecteur. Les sources lumineuses utilisées pour ce procédé comportent notamment les lampes flash au Xénon, les LED pulsées ou encore les lasers avec une durée de pulse la plus courte possible (idéalement de type Dirac). Ceci évite les risques d'acquisition d'une partie de la lumière d'excitation par le détecteur. Dans les faits, les différentes sources d'excitation émettent dans des temps compris entre quelques picosecondes pour certains lasers et jusqu'à quelques microsecondes pour les lampes flash au Xénon.³³

Il est possible d'observer les différences obtenues entre l'utilisation du temps continu et du temps résolu. Un spectre d'émission d'une eau de production du champ de Lagrave a été réalisé à l'aide de ces deux techniques. Le résultat est présenté Figure 7.

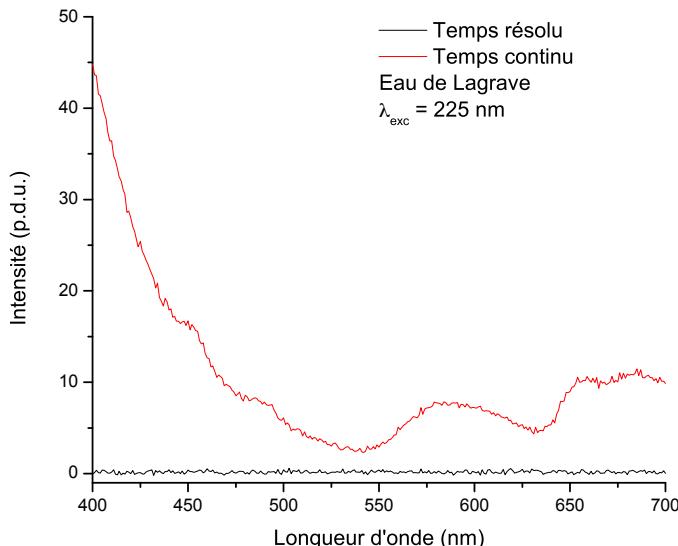


Figure 7. Spectre d'émission de l'eau de Lagrave avec excitation à 225 nm en temps continu et en temps résolu avec un délai de 0,1 ms (p.d.u. : Unité déterminée par le protocole)

Sur la Figure 7 une forte intensité de luminescence est visible dans le cas de l'utilisation du temps continu, surtout dans le domaine du proche UV ce qui correspond aux divers composants présents dans l'eau (résidus pétroliers constitués d'alcènes insaturés et de composés aromatiques). Dans le cas de l'utilisation du temps résolu avec un délai de 0,1 ms, plus aucun signal n'est visible sur l'ensemble du spectre récolté allant de 400 à 700 nm. Il y a donc bien ici une disparition complète du bruit de fond lors de l'utilisation du temps résolu (il reste un bruit résiduel lié à l'environnement du détecteur). Dans la partie suivante, nous verrons comment cet avantage peut être utilisé dans le cas d'un traceur à base de lanthanide pour améliorer la détection.

2. Les lanthanides

Les lanthanides constituent l'ensemble des éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 57 (La) et 71 (Lu). Aussi appelés terres rares, ils possèdent des propriétés particulières permettant leur usage dans de nombreuses applications.

a) Chimie des lanthanides

Les lanthanides constituent les éléments dont la couche 4f est progressivement remplie, le comportement de cette couche 4f joue un rôle mineur

dans la définition des propriétés chimiques des lanthanides. En revanche les propriétés physiques sont fortement perturbées par la configuration électronique.

Lors de leur remplissage, les orbitales 4f pénètrent au sein du [Xe], se retrouvent isolées, et ne participent pas à la création de liaisons. Ceci explique également pourquoi les lanthanides ne peuvent pas former de liaisons π . Ceci explique les similitudes de propriétés de l'ensemble des lanthanides.

À quelques exceptions, la structure des lanthanides est de la forme [Xe] 6s² 4fⁿ et ainsi, la chimie des lanthanides est dominée par le degré d'oxydation +3 par perte des électrons de la couche 6s et d'un électron de la couche 4f. Les ions Ln³⁺ ainsi obtenus ont alors une configuration électronique de la forme [Xe] 4f^m. Seuls deux lanthanides possèdent des degrés d'oxydation stables autres, le Ce³⁺ peut perdre son unique électron f pour former le Ce⁴⁺ et Eu³⁺ peut gagner un électron supplémentaire pour former Eu²⁺, cet élément possède alors la stabilité particulière d'une couche semi-remplie. Les différentes configurations électroniques des lanthanides et de leur degrés d'oxydation +3 sont repris dans la Table 1.⁵²

	Atome	Ln ³⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴
Y	[Xe] 4d ¹ 5s ²	[Kr]

Table 1. Configuration électronique des lanthanides et de leurs degrés d'oxydation +3

Sous la forme de complexes de coordination, les lanthanides sont très majoritairement présents sous leur forme Ln³⁺. Toutes ces formes sont fortement

électropositives et les lanthanides sont donc considérés comme des acides forts de Lewis. La faible probabilité de trouver des électrons 4f en dehors de la région de cœur de l'atome permet peu de recouvrement entre les orbitales du ligand et celles du lanthanide. Ceci induit alors une très faible influence du lanthanide sur le complexe.

Les lanthanides sous leur forme ionique trivalente sont des accepteurs durs et forment ainsi plus facilement des complexes avec des ligands donneurs à base d'oxygène qu'à base d'azote. Le nombre de coordination des lanthanides est de 9 pour les ions les plus gros et de 8 pour les plus petits. Les complexes les plus forts se forment avec des chélates nonadentate ou decadentate.⁵²

b) Propriétés particulières

Les cations lanthanides sont des ions métalliques aux propriétés de luminescence uniques. En effet, ceux-ci présentent une luminescence dont le temps de déclin est de quelques ns à quelques ms. Les lanthanides tirent ces propriétés de luminescence de leurs orbitales 4f qui constituent des transitions interdites (règle de Laporte). En conséquence, ils présentent des coefficients d'absorption particulièrement bas avec des valeurs inférieures à $10 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (par comparaison, des molécules organiques de la famille des xanthènes, comme la fluorescéine, ont un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de $\sim 90\,000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) mais des vitesses émission très lentes qui leur confèrent des durées de vie particulièrement longues.^{50,53}

La luminescence des lanthanides est intrinsèquement faible ; l'utilisation d'antennes qui puissent absorber efficacement la lumière incidente et la transférer au lanthanide est un moyen d'exalter l'émission des lanthanides. Ce transfert d'énergie peut suivre deux mécanismes, soit par interaction dipôle-dipôle (transfert d'énergie de Förster) soit par transfert d'électron (transfert d'énergie de Dexter) avant son émission, ceci dépend fortement de la distance entre l'antenne et le centre émetteur et de leur recouvrement spectral.^{52,53}

c) Intérêt de l'utilisation des lanthanides

Les lanthanides présentent des spectres d'émission et d'excitation caractérisés par des pics fins et souvent multiples. Cette propriété présente

l'avantage de faciliter l'identification d'un lanthanide.^{50,53} Ces pics sont directement dérivés des différents niveaux d'énergie de chaque lanthanide, ceux-ci sont représentés Figure 8.

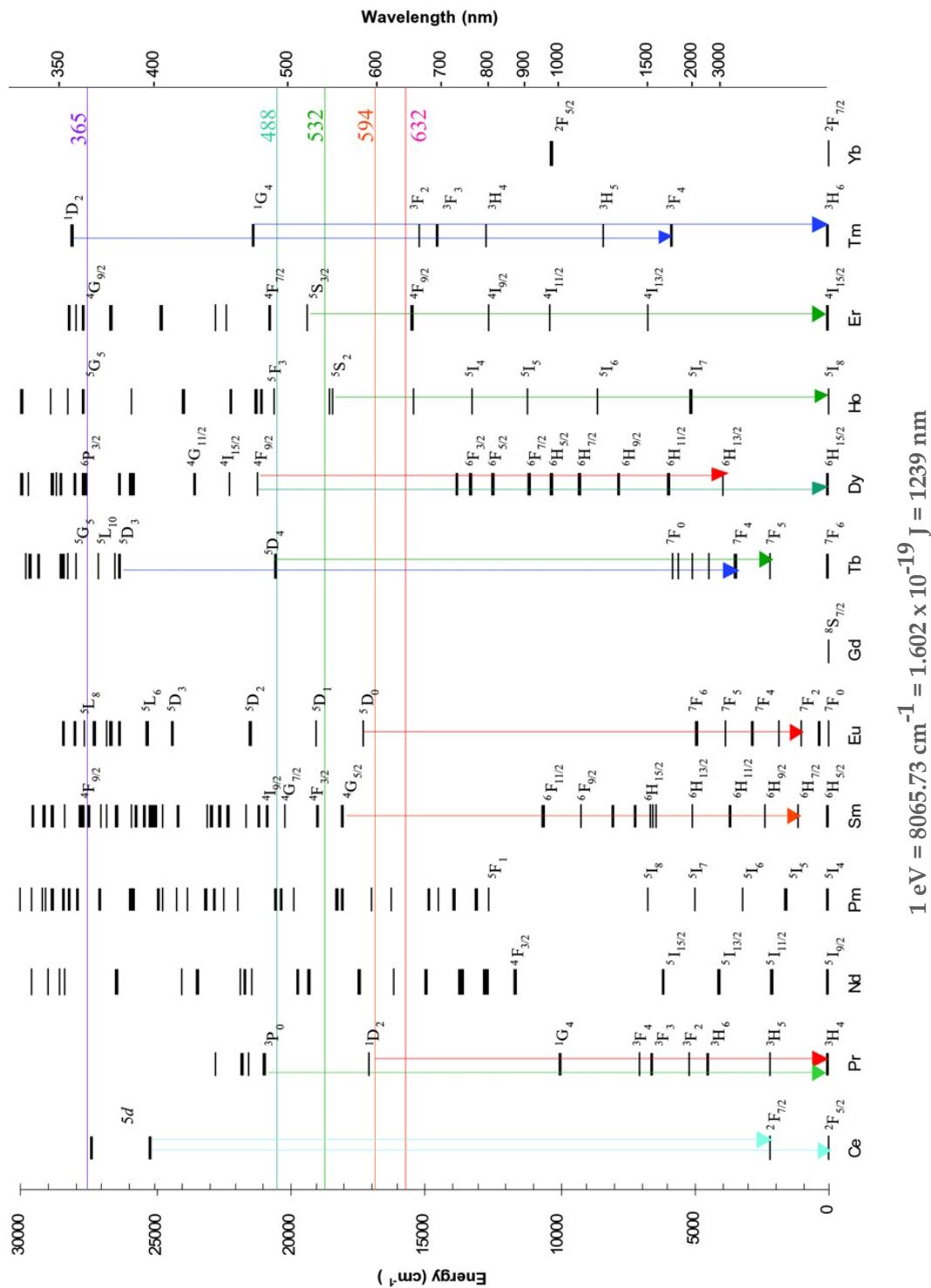


Figure 8. Représentation des transitions électroniques des ions trivaux des différents lanthanides³⁴

De plus, les lanthanides, sous forme ionique trivalente, possèdent généralement une très grande stabilité. Cette stabilité permet aux produits dérivés

des lanthanides de ne pas subir de dégradation suite à une longue exposition à un rayonnement lumineux (photobleaching), elle permet également une bonne stabilité des lanthanides vis-à-vis des attaques physico-chimiques. Ceci permet leur utilisation en conditions difficiles (pH fortement acide ou basique, haute température, environnement lumineux) sans risque de dégradation.^{52,53}

Enfin, comme indiqué précédemment, les lanthanides possèdent des temps d'émission très longs (jusqu'à la μ s voir la ms). Ces temps d'émission qui s'étendent jusqu'à la seconde permettent leur utilisation en temps résolu pour les séparer du bruit de fond plus aisément.^{50,54} Une comparaison entre une détection en temps continu et en temps résolu d'un complexe DOTA-Tb dans de l'eau de production du champ pétrolier de Lagrave est présentée Figure 9 (DOTA : acide 1, 4, 7, 10-tétraazacyclododécane-1, 4, 7, 10-tétraacétique).

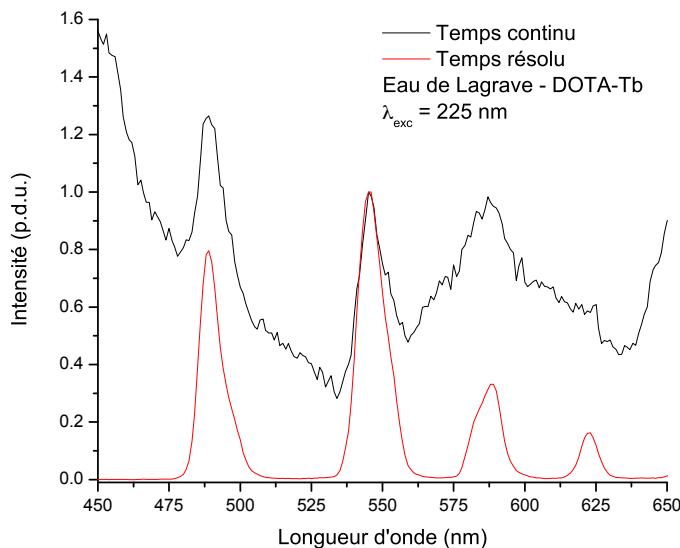


Figure 9. Spectre d'émission du DOTA-Tb à 1 ppm dans l'eau de Lagrave avec excitation à 225 nm en temps résolu (0,1 ms) et en temps continu

Sur la Figure 9, où les spectres ont été normalisés à 1 par rapport au pic à 545 nm, il est possible de remarquer plusieurs différences. On rappellera en préalable que sur la courbe de fluorescence en temps continu on observe un pic large centré à 580 nm et visible de 530 à 630 nm, ce pic n'indique pas une fluorescence mais correspond à l'harmonique d'un pic large centré à 290 nm et dont on observe la dernière partie de 450 à 530 nm. La plus flagrante est la disparition quasi-totale du bruit de fond (dû aux résidus pétroliers) dans le cas d'une analyse en temps résolu. Cette absence de bruit de fond permet alors de distinguer l'ensemble des pics d'émission et notamment le pic à 625 nm. Il n'était pas possible de distinguer ce pic

clairement en temps continu. L'absence de bruit de fond permet aussi de révéler les véritables ratios d'intensité entre les pics d'émission. On remarque également une nette différence des rapports S/N (Signal / Bruit), dans le cas d'une détection en temps continu on obtient un rapport S/N d'environ 20. Ceci est à comparer à la valeur proche de 700 obtenue dans le cas d'une détection en temps résolu. Ces différentes observations permettent de comprendre l'intérêt du temps résolu et des lanthanides comme objets luminescents pour des traceurs.

d) Utilisation des complexes de lanthanides

Les complexes sont des espèces chimiques largement utilisées pour les lanthanides : dans leur première forme, ils permettent d'éviter un phénomène de quenching des lanthanides par les molécules d'eau. En solution aqueuse, il est possible que les états excités des lanthanides poursuivent une autre voie de désexcitation autre que leur émission spontanée. Celle-ci se présente sous la forme d'un transfert d'énergie sous forme vibrationnelle vers les molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination de la terre rare. Ce quenching de luminescence peut être minimisé par l'utilisation de ligands multidendates qui permettent d'exclure les molécules d'eau de la première sphère de coordination du lanthanide et qui permettent de l'encapsuler totalement.

Deuxième point : à des pH trop élevés (généralement > 7) les lanthanides forment aisément des oxydes (Ln_2O_3). L'utilisation de ligands, en stabilisant l'ion trivalent, permet d'éviter la formation de ces oxydes en solution aqueuse.

Enfin les complexes peuvent être porteurs de molécules antennes, celles-ci se trouvent alors directement à côté du lanthanide pour permettre un transfert le plus efficace possible. L'efficacité d'un transfert (de type Förster ou Dexter) diminue en $1/r^6$, la plus grande proximité est donc nécessaire afin d'assurer un transfert efficace (on obtient typiquement une efficacité réduite de moitié dès 5 nm de distance entre l'antenne et l'émetteur). Le greffage d'une antenne sur le complexe même permet donc de garantir une efficacité maximale.

Cette approche permet d'atteindre une très grande sensibilité et vient concurrencer dans certaines applications les traceurs radioactifs. Par exemple en biologie, l'entreprise CisBio[®] utilise déjà les lanthanides et le temps résolu pour des

tests ultra-sensibles en utilisant leur durée de vie particulièrement longue. Le procédé appelé HTRF® (Homogenous Time Resolved Fluorescence) utilise le FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer[§]) et la technique du temps résolu pour séparer les différents composants luminescents en fonction de leur durée de vie d'émission et permettre le dosage de certaines espèces biologiques. L'entreprise utilise pour cela des complexes d'euroium et de terbium spécifiques appelés cryptates (Figure 10) qui offrent une très grande sensibilité à la technique.⁵⁵

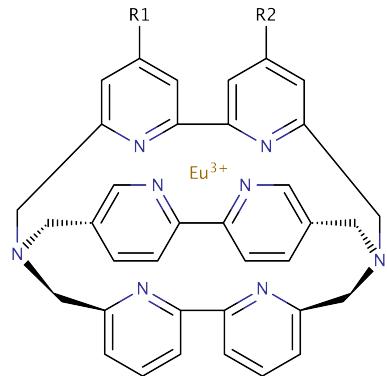


Figure 10. Structure d'un cryptate d'euroium. R1 et R2 sont des groupements réactifs permettant de greffer le complexe à des biomolécules (anticorps, antigènes, etc.)

3. Intérêt des nanomatériaux

Les nanomatériaux constituent l'ensemble des matériaux, quelque soit la forme qu'ils présentent, possédant des propriétés particulières et/ou spécifiques dues à leur taille et leur structure nanométrique.

(i) Pour la luminescence

La taille suffisante des nanoparticules (quelques nanomètres au moins) permet en tout premier lieu de combiner de multiples luminophores au sein d'un seul objet en les encapsulant à l'intérieur. La multiplicité des luminophores peut permettre (i) d'augmenter la brillance de l'objet (par l'augmentation du nombre de luminophores ou par l'ajout de molécules antennes), ou (ii) de produire de grandes quantités de codes optiques (en combinant différents luminophores au sein d'un seul objet).^{26,56,57}

La taille des particules peut également être source de propriétés spécifiques dues à l'échelle nanométrique, comme la luminescence dans le cas des quantum dots.³⁵

§ Transfert d'énergie par résonance de type Förster

(ii) Pour la multimodalité

Cette taille permet également d'encapsuler de multiples éléments détectables par différentes techniques (luminescence, IRM, PET, etc.). La combinaison de plusieurs méthodes de détection permet alors de surmonter les limites posées par l'une ou l'autre des techniques de détection (mauvaise résolution spatiale ou temporelle par exemple) en combinant plusieurs. Ceci permet aussi de vérifier la validité d'une mesure.^{16,58,59}

Les particules hybrides peuvent également présenter une multimodalité, c'est-à-dire une multiplicité de leurs propriétés physico-chimiques exploitable dans de nombreuses applications (e.g. inhibition du self-quenching de la fluorescéine par un cœur d'or, il est alors possible d'utiliser la détection via le fluorophore ou via le cœur d'or afin d'obtenir différentes réponses de fluorescences).^{60,61}

(iii) Pour la fonctionnalisation de surface

Un autre avantage des nanoparticules vient de la possibilité de fonctionnalisation de leur surface. Par la modification de la taille, et/ou de la chimie de surface (charge, hydrophile, biomolécules, etc.), il est aisément possible de moduler la distribution des particules dans le milieu étudié (organisme, mélange de solvants, etc.). On peut alors passer de traceurs complètement passifs vis-à-vis de leur environnement à des traceurs interactifs (e.g. dotés de biomolécules permettant un ciblage spécifique de cellules cancéreuses).

D. Spécificité dans le domaine pétrolier

1. Rôle des traceurs géologiques

a) Traceurs inter-puits

Le traçage dans le domaine géologique représente un enjeu crucial lorsqu'il s'agit d'améliorer les techniques d'extraction du pétrole.

L'extraction du pétrole est aujourd'hui très limitée et seuls 20 à 40 % du pétrole présent dans les formations peut être extrait en utilisant des techniques

primaires et secondaires d'extraction. L'GOR (pour Enhanced Oil Recovery^{**}) désigne l'ensemble des techniques utilisées pour améliorer l'extraction du pétrole présent dans les couches souterraines. En utilisant ces techniques d'GOR, il est possible d'augmenter très largement la productivité du puits ce qui permet de récupérer de 30 à 60 % voire plus du pétrole d'origine en prime par rapport aux techniques traditionnelles.^{62,63} Outre l'enjeu économique évident, les réserves intrinsèquement limitées de ce type de ressources donnent à ces techniques une importance grandissante.⁶⁴

La technique de la "poussée d'eau" ("water drive" selon la terminologie anglo-saxonne) ou de "l'injection d'eau" ("water flooding")⁶² est une des techniques d'GOR les plus couramment utilisées. Son principe consiste à injecter de l'eau dans le réservoir *via* des puits appelés "puits d'injection", afin d'augmenter la pression, de remplir le vide créé par l'extraction ou encore de déplacer l'huile dans le réservoir pour que celle-ci se dirige vers le puits de production où le pétrole est extrait. Toute source d'eau peut être utilisée lors de ce processus, mais ces sources sont principalement : i) les eaux de production du puits, ii) l'eau de mer environnante, iii) l'eau des rivières et aquifères proches.⁶⁵

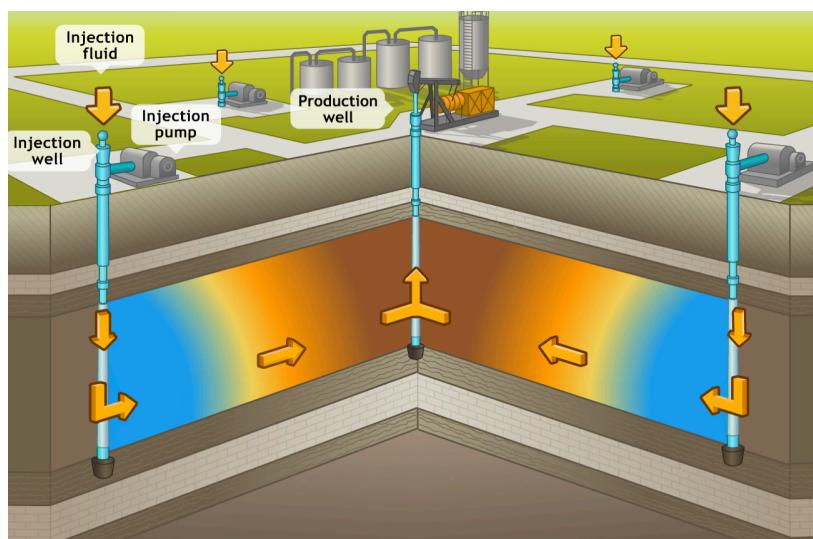


Figure 11. Schéma de principe du water flooding

Notre projet s'inscrit dans le cadre de cette technique d'GOR nommée water flooding. Pour connaître le comportement et le chemin emprunté par les différentes eaux d'injection, l'industrie pétrolière fait d'ores et déjà usage d'un certain nombre de

^{**} Récupération améliorée de pétrole

traceurs (e.g. FBA, tritium). Ces traceurs qui peuvent être utilisés de façon ponctuelle comme régulière entre les différents puits d'injection et le puits de production, permettent généralement de déterminer le volume et la répartition du fluide dans la formation souterraine. Les temps de trajets des traceurs et notamment leurs variations renseignent les géologues sur d'éventuels défauts d'écoulement, signes de failles, rivières souterraines ou obstacles qui diminueraient l'efficacité du water flooding mis en place. Ainsi, une brusque diminution du temps de trajet peut indiquer la création d'une faille ou d'une rivière souterraine, et ces évènements sont des freins au bon fonctionnement des techniques d'GOR. En outre, une interaction entre les traceurs et le pétrole peut permettre de déterminer la proportion des liquides qui constituent le gisement pétrolier. Ce paramètre compte parmi les plus importants puisqu'il permet d'ajuster l'injection d'eau dans le puits et d'évaluer la quantité de pétrole restante.

Les traceurs utilisés dans les formations nécessitent d'être analysés en continu ou de manière régulière pour pouvoir tracer les courbes de concentration en traceurs en fonction du temps ou du volume produit. Une analyse mathématique permet alors une modélisation précise du réservoir (volume, propriétés physico-chimiques des roches, répartition eau/huile, salinité, présence de gaz, ...) qui servira à exploiter le puits de façon optimale.

b) *Traceurs single-well*

Les traceurs interactifs également appelés *smart tracers* ou traceurs single-well sont également utilisés dans l'industrie pétrolière. Ces traceurs fonctionnent de manière différente des traceurs d'eaux d'injection. Ceux-ci sont injectés directement *via* le puits de production une fois celui-ci arrêté. Une fois récupérés, ils permettent la récupération d'une ou plusieurs informations sur les caractéristiques physico-chimiques du puits. Nous avons proposé un nouveau concept de traceurs "single-well", dont l'objectif serait au final un suivi "fin" du comportement d'un puits, au cours de sa durée d'exploitation.

Les tests single-well sont généralement constitués de l'injection de deux traceurs simultanément, l'un partitionnant, l'autre non. Lors de l'inversion du flux et du retour à la production, la récupération des deux traceurs est analysée. Le retard

accumulé par le traceur partitionnant sur le traceur non partitionnant permet alors de déterminer le taux résiduel d'huile.⁶⁶⁻⁶⁸ Nous proposons l'injection d'un ou plusieurs traceurs interactifs capables de transmettre des informations récoltées au sein du puits. Le principe serait alors d'injecter ces traceurs via le puits d'injection puis de les récupérer après un temps donné afin d'évaluer les modifications de leur signal. Le principe est décrit sur le schéma présenté Figure 12.

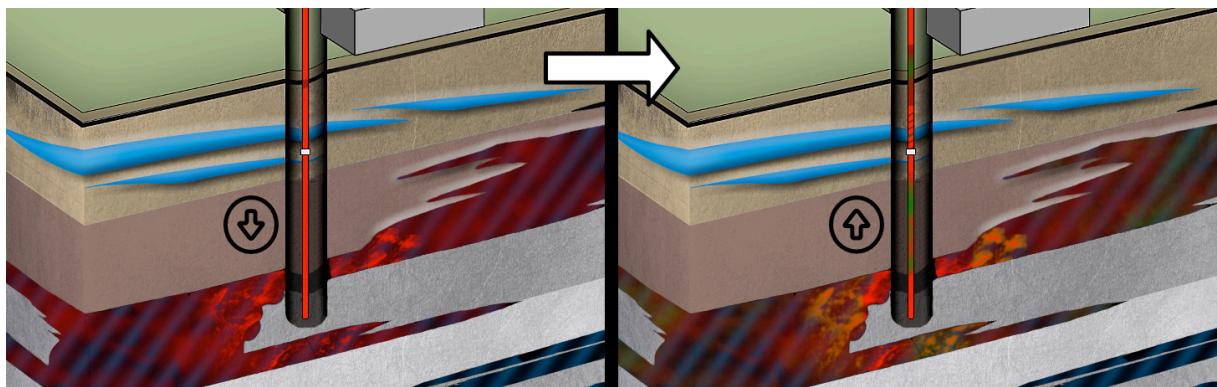


Figure 12. Schéma de principe des traceurs interactifs (Lorsque que le puits est arrêté des traceurs sont injectés via le puits de production, les traceurs diffusent alors dans la formation : partie gauche de l'image ; lorsque le puits est remis en production, la modification des traceurs et leurs courbes de passage sont analysées afin de déterminer certains paramètres physico-chimiques du puits : partie droite de l'image)

c) Historique

Les premiers tests comportant des traceurs dans le domaine de l'exploration géologique furent réalisés dans le cadre d'étude d'hydrologie au début du 20^e siècle.⁶⁹ De nos jours, ces tests sont de plus en plus utilisés pour les applications sur champs pétroliers en complément ou lorsque aucune autre technique ne peut être appliquée.⁷⁰ Les tests avec traceurs permettent alors souvent une bien meilleure compréhension des réservoirs étudiés et notamment des connections entre les différents puits, les différentes couches géologiques, l'hétérogénéité, etc.⁷¹⁻⁷³

L'industrie pétrolière a commencé à réaliser les premiers tests inter-puits ou InterWell Tracer Test dès les années 60 en utilisant des molécules dont l'efficacité avait déjà été démontrée pour les études hydrologiques. D'autres techniques existent pour caractériser les puits comme les tests sismiques 4D.⁷⁴ Cependant, l'utilisation de traceurs constitue un outil expérimental à la fois utile et efficace pour l'obtention d'informations au sein de puits où les autres techniques restent souvent inefficaces.⁷⁵⁻⁷⁷

Depuis le développement des traceurs chimiques dans les années 90, les traceurs pour les eaux d'injection ont pris une importance croissante au sein de

l'industrie pétrolière.⁷⁸ Ces tests sont de plus en plus utilisés en exploitation. Ils servent pour la mise en place de méthodes d'GOR (Récupération de Pétrole Améliorée) afin d'effectuer des suivis de flux au sein de puits, de détecter d'éventuelles créations de faille et de sélectionner les puits les plus appropriés pour l'injection d'eau. Un des paramètres clé lors de l'injection de traceurs au sein d'une formation géologique est la sélection du traceur lui-même. Le succès du test dépend en effet principalement de ce paramètre.

2. Nature des traceurs existants

a) Traceur naturel ou artificiel

La sélection d'un traceur dépend des besoins de la campagne de traçage, des conditions spécifiques du réservoir et de la nature des données à recueillir.⁷⁹ Deux grandes familles de traceurs existent, les traceurs naturels et les traceurs artificiels, qui peuvent être passifs ou partitionnantes. Ainsi, trois différents types de tests de traçage sont différenciés : les tests inter-puits (passage d'un traceur entre un puits d'injection et un puits de production) non-partitionnantes et partitionnantes et les tests sur puits unique (Single-Well tracer Test : injection et récupération d'un traceur *via* un unique puits de production).⁸⁰

Les traceurs dits naturels sont définis comme des éléments naturellement présents au sein de la formation géologique étudiée, contrairement aux traceurs artificiels qui sont introduits volontairement *via* un puits. Un traceur naturel peut être utilisé pour obtenir des informations sur la distribution de la production dans le temps, sur la source de l'eau produite ou sur la contribution de l'eau injectée dans la production.⁸¹ Les traceurs artificiels, quant à eux, renseignent sur les connections inter-puits, la direction des flux, les chemins empruntés par les eaux mais également la vitesse des flux, la perméabilité ou la saturation d'huile résiduelle (SOR).^{69,70}

b) Traceur passif ou idéal

Les traceurs passifs (aussi appelés traceurs idéaux) sont utilisés dans la caractérisation des réservoirs souterrains. Par l'injection d'un traceur par un puits et sa récupération par un autre, il est possible de récupérer des informations sur le sous-sol à l'aide de modèles mathématiques. C'est alors la quantité de traceurs

récupérés, la forme du pic de récupération (loi de diffusion de Fick)⁸² ou le temps de récupération qui permettent d'évaluer les différents paramètres de la formation. Ces traceurs servent en effet à suivre le chemin pris par l'eau au sein d'une formation, ce chemin permet alors d'en déduire la porosité ou la taille d'un réservoir.⁴ Ce point sera développé plus précisément en début de chapitre 2.

c) *Traceur partitionnant*

Les différences entre un traceur partitionnant et un traceur passif résultent de leurs propriétés physico-chimiques au sein d'un puits de pétrole. Ainsi, un traceur passif possède les mêmes propriétés physico-chimiques que le fluide au sein duquel il est injecté (ici l'eau). Il se déplace également à la même vitesse que la phase aqueuse sans aucune interaction chimique ou adsorption avec les différents constituants du puits et notamment la phase organique et la roche.^{75,76,78}

Un traceur partitionnant est, quant à lui, soluble à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique (pétrole).⁸³ Le phénomène de partitionnement introduit un "délai chromatographique" dans la réponse du traceur partitionnant par rapport à un traceur passif.^{84,85}

La combinaison des traceurs idéaux et des traceurs partitionnats est essentielle pour l'exploitation d'un puits, elle permet d'ajuster les conditions d'exploitation afin de permettre une récupération maximale (adaptation des conditions d'injection). Elle est également essentielle pour l'évaluation des réserves de pétrole souterraines. Ce point est particulièrement important pour l'industrie pétrolière puisqu'une mauvaise estimation peut être dommageable pour l'entreprise exploitante (Ce phénomène a été bien mis en évidence en janvier 2004, lors de la découverte d'une erreur d'estimation de 20 % des réserves globales de l'entreprise Shell qui avait entraîné une chute de son action d'environ 10 % et une perte d'environ 3,5 milliards d'euros). L'aide à l'évaluation et à l'exploitation des champs pétroliers est donc un outil fondamental dans une industrie dont le marché annuel est estimé à plus de 2 000 milliards de dollars.

3. Cahier des charges

a) Traceurs passifs

Une des principales causes d'échec d'un test inter-puits est l'utilisation d'un traceur inadapté qui, par son adsorption à la surface de la roche, sa dégradation ou sa vitesse de déplacement trop lente faussent les données recueillies lors du test. Le choix d'un traceurs apparaît alors comme particulièrement important pour la réussite des tests.⁸⁶ De nombreux paramètres (température, pression, pH, type de roche, salinité de l'eau, activité biologique, etc.) peuvent influencer le comportement du traceur. Ainsi, il est nécessaire de définir en premier lieu les différents critères de sélection nécessaires au choix d'un traceur performant. La littérature décrit ces différents critères qui ont été compilés et sont décrits ci-après.^{70,76,84}

- (i) Inerte vis-à-vis du puits, le traceur ne doit pas être adsorbé par la roche pétrolifère. Notamment dans le cas d'utilisation de silicates, les interactions covalentes entre les traceurs et la roche présente au sein du puits doivent être totalement inhibées afin d'éliminer l'adsorption irréversible des traceurs sur la roche qui pourraient provoquer des bouchons et *in fine* une fracture ou un ralentissement de la production. Outre la nécessité de consommer plus de produit pour obtenir un résultat similaire, ces interactions entraînent des erreurs dans les calculs.⁸⁷
- (ii) Résistant à la température, la pression ou aux contaminations bactériennes. Les températures au sein d'un puits peuvent atteindre plus de 100°C (soit 1°C/10 m en profondeur), les pressions sont de l'ordre de plusieurs centaines de bars, la présence de bactéries telles que *Desulfovibrio* peuvent être responsables de la réduction de sulfates.⁸⁸
- (iii) Un traceur passif ne doit pas subir de rétention et se déplacer à la même vitesse que l'eau d'injection. Il ne doit donc pas s'adsorber à la surface de la roche ou être partitionnant.
- (iv) Un traceur partitionnant doit posséder un coefficient de partition entre le pétrole et l'eau.

- (v) Un traceur ne doit pas influencer les propriétés physiques du puits.
- (vi) Un traceur ne doit pas être déjà présent au sein du réservoir afin d'éviter la présence d'un bruit de fond trop important.
- (vii) Une détectabilité à la fois qualitative et quantitative aisée et ceci quel que soit le milieu dans lequel le traceur sera présent, les eaux de production pétrolifères étant des milieux particulièrement complexes. La présence d'un mélange de phases aqueuses et organiques dans des proportions allant souvent jusqu'à 30 % de phase organique et 70 % de phase aqueuse augmente automatiquement le signal de bruit de fond présent lors de l'analyse. Il est alors nécessaire de contourner ce signal de fond ce qui peut notamment être réalisé par l'augmentation du rapport signal/bruit (S/N).
- (viii) Un traceur doit présenter un taux de toxicité raisonnable pour les populations et l'environnement.
- (ix) Un traceur ne doit pas s'accumuler dans les organismes biologiques présents au sein du puits ou de l'ensemble des fluides utilisés (eau de mer).
- (x) Un traceur doit être commercialement disponible en grande quantité et à un coût raisonnable : en effet, leur utilisation sur de nombreux puits et les distances parcourues impliquent de très fortes dilutions et des quantités importantes sont injectées. Le prix reste donc un facteur essentiel dans la conception de tels traceurs. La quantité nécessaire de traceurs à injecter peut être calculée grâce à l'équation suivante :

$$W_s = \frac{n_a}{n_s} * \frac{M_s}{M_a} * (MDL) * V_d \quad (\text{Éq. 2})$$

où W_s est la quantité à injecter (en g), M_s est la masse molaire du traceur et M_a la masse molaire du composé actif du traceur, MDL la limite de détection minimale (en g/l), n_a le nombre de moles de produit actif, n_s le nombre de moles du traceur et V_d (en L) le volume de dilution anticipé qui est lui même exprimé par l'équation suivante :

$$V_d = \pi r^2 h S_w \phi \quad (\text{Éq. 3})$$

où r est la distance entre le puits d'injection (en m) et le puits de

production, ϕ la porosité de la formation, h son épaisseur (en m) et S_w sa saturation en eau.

Pour un puits, les valeurs V_d de l'ordre de, et souvent supérieures à, 10^8 litres. En supposant une densité de 1 pour l'eau et afin d'obtenir une concentration d'environ 10 à 100 ppb, il est alors nécessaire d'injecter des quantités de l'ordre de plusieurs dizaines, voir centaines de kilogramme de traceurs par injection. On comprend alors aisément la nécessité de produire des traceurs au coût le plus réduit possible.⁴

- (xi) Un traceur ne doit pas modifier la qualité du pétrole extrait

b) Traceurs interactifs

Ces traceurs possèdent également leur propre cahier des charges dont les points suivants sont communs avec les traceurs d'eaux d'injection :

- Un coût réduit
- Leur détectabilité dans les eaux de production
- La compatibilité avec les fluides présents
- La résistance à la température, la pression, les attaques bactériennes, etc.

En plus de ces caractéristiques déjà évoquées pour les traceurs d'eaux d'injection, les traceurs single-well doivent posséder une interaction particulière avec une des composantes du milieu. C'est cette interaction qui permet de récupérer des informations sur les conditions physico-chimiques du puits.

Les informations peuvent être obtenues grâce à la luminescence d'objets, et notamment grâce à sa modification irréversible entraînée par différentes conditions. Les luminophores ou associations de luminophores sont sensibles au milieu, par exemple, l'intensité de luminescence de la fluorescéine est variable en fonction du pH (formes prototropiques de la fluorescéine⁸⁹). Ces variations peuvent être réversibles comme irréversibles en fonction des composés et des conditions. Bien que les variations irréversibles soient généralement considérées comme des inconvénients dans d'autres domaines d'applications, il est possible d'en tirer des informations sur le milieu rencontré et ainsi d'utiliser ces luminophores comme traceurs à effet mémoire.^{43,90} Si l'assemblage de ces deux caractéristiques

(interactivité et luminescence à effet mémoire) au sein d'une seule et même nanoparticule ne permet pas la cartographie du sous-sol en fonction de différents paramètres, elle donne en revanche accès à de nombreuses informations interconnectées qui peuvent fournir une sorte de signature temporelle du puits.

4. Traceurs utilisés

Trois types de traceurs avaient été référencés par Zemel en 1995 : (i) les traceurs naturels, (ii) les traceurs radioactifs et (iii) les traceurs chimiques.⁴ Nous détaillerons ici quelques exemples concernant des traceurs que nous avons triés en 5 catégories distinctes : les traceurs (i) naturels, (ii) radioactifs, (iii) luminescents, (iv) chimiques et (v) nanoparticulaires.

a) Traceurs naturels

Tout composé présent naturellement au sein d'un environnement peut être utilisé comme traceur pour un réservoir.⁸¹ L'avantage principal des traceurs naturels est leur présence au sein des puits, ce qui permet d'atteindre des coûts inférieurs aux coûts engendrés par un traceur artificiel qui doit être injecté. L'utilisation d'un traceur naturel permet également d'éviter les problèmes engendrés par l'ajout d'un additif supplémentaire au sein d'un puits. Enfin, les traceurs naturels sont souvent plus écologiques que les traceurs artificiels.

L'efficacité des traceurs naturels a été décrite par Huseby *et al.*^{81,91} et est expliquée par le fait que chaque eau est caractérisée par un jeu unique d'isotopes. Plusieurs éléments ou molécules ont ainsi été proposés pour des applications en champs pétroliers : Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, HCO₃⁻.^{70,91} Cependant plusieurs d'entre eux peuvent être affectés par des réactions chimiques (échanges ioniques) avec la roche ou les eaux de formation du réservoir.

Des études sur des isotopes naturels, et notamment ¹⁸O et ²H à cause de leur présence au sein des molécules d'eau ont également été mises en place pour déterminer l'origine de l'eau produite.^{77,81,91} Le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr a de même été utilisé avec succès sur de nombreux puits comme traceur naturel pour l'injection d'eau de mer dans les réservoirs.⁷⁴

La plupart des traceurs naturels peuvent être détectés par spectroscopie de masse couplée à une ICP (Induced Coupled Plasma). Cependant, ces analyses sont coûteuses. De plus, la précision des mesures effectuées sur les eaux de production est liée à la précision des mesures réalisées sur les différentes eaux qui sont injectées dans les différents puits. La précision de ces mesures pouvant être variable, les résultats deviennent difficiles à interpréter. C'est pourquoi les traceurs artificiels sont souvent préférés.^{4,77}

b) Traceurs radioactifs

Le principal élément utilisé comme traceur radioactif est le tritium (${}^3\text{H}$) sous la forme d'eau tritiée (HTO). En effet cet élément est un traceur idéal puisqu'il comporte les mêmes propriétés physico-chimiques que les molécules d'eau. De nombreuses publications font état de l'utilisation d'eau tritiée pour le traçage d'eau d'injection car cette eau comporte plusieurs avantages conséquents : (i) HTO est très peu réactive avec les fluides et avec les différentes roches présentes au sein des réservoirs, (ii) HTO présente une faible toxicité grâce à son faible taux d'émission, (iii) le coût de HTO est relativement faible et (iv) HTO peut être analysée sur site et à basse concentration par scintillation.⁹²

D'autres traceurs à base de complexes de lanthanides (chélate DTPA ou EDTA, lanthanides : Eu, La, Dy et Tb) sont également en cours de développement. Ceux-ci nécessitent alors une analyse par activation neutron qui est un procédé coûteux.^{93,94}

De nombreux traceurs radioactifs présentent des risques de toxicité pour les manipulateurs comme pour l'environnement dus aux radiations émises. C'est pourquoi depuis les années 90, les traceurs chimiques sont préférés aux traceurs radioactifs.

c) Traceurs luminescents

Les traceurs luminescents présentent de nombreux avantages : ils sont faciles à utiliser, peu toxiques, et leur production, comme leur analyse, sont peu coûteuses. Les molécules testées sur les champs pétroliers comprennent notamment la fluorescéine ou la rhodamine B.⁷⁰

Néanmoins, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature, ces molécules sont peu stables en température⁶ dans l'eau et présentent une dégradation rapide dès 80°C comme cela est montré dans les travaux présentés dans cette thèse. De plus, la luminescence émise par les résidus de production de pétrole est un frein majeur à leur détection à basse concentration.⁹⁵

d) Traceurs chimiques

Dans les années 90, de nouveaux traceurs à base d'acides benzoïques substitués furent développés pour des applications hydrothermales, géothermales et de traçage de champs pétroliers. Ces traceurs, et notamment parmi eux, les FBA (acides fluorobenzoïques ou naphtalène-sulfonique, Figure 13) constituent à ce jour des traceurs très utilisés. Ces traceurs ne présentent en effet que très peu d'affinités avec la roche, une stabilité thermique satisfaisante jusqu'à 120°C et une forte résistance aux attaques chimiques comme biologiques.⁷⁰ Ces traceurs sont également dotés d'une très grande sensibilité (< 1 ppb) mais présentent également quelques inconvénients. Ces composés restent peu nombreux (au nombre de 18) et outre le faible nombre de traceurs différentiables, la difficulté d'analyse est l'obstacle majeur auquel ces traceurs sont confrontés. Ceux-ci doivent être analysés par technique HPLC (Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance) couplée à un ensemble de spectromètres de masse (UHPLC/MS-MS). Les analyses utilisant ce procédé sont complexes et nécessitent la présence d'un personnel formé. De plus l'appareillage nécessaire est coûteux, sensible et nécessite un fort entretien. Ces analyses sont donc le plus souvent réalisées au sein de laboratoires éloignés des sites de production, ce qui augmente sensiblement leur durée.⁸⁷

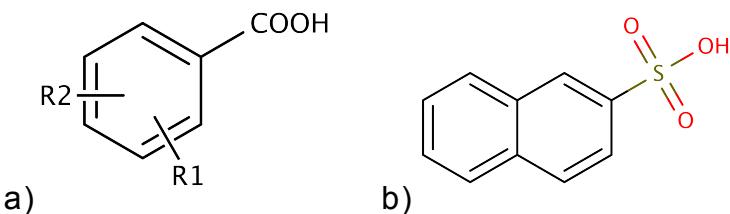


Figure 13. Structure générale des FBA, R₁ et R₂ choisis parmi F / Cl / Br / I (a) et de l'acide 2-naphtalenesulfonique

e) Traceurs nanoparticulaires

Depuis les années 2000, les nanotechnologies n'ont cessé de constituer un domaine prometteur dans de nombreux domaines y compris dans le domaine des

traceurs pour champs pétroliers. Si les nanoparticules ont d'abord été élaborées pour des applications médiales dans notre laboratoire, il a été proposé de diversifier leurs applications jusqu'à la caractérisation de réservoirs pétroliers.^{96,97}

Les nanoparticules et leurs propriétés optiques, magnétiques, paramagnétiques, et chimiques uniques constituent des nano-sondes prometteuses. Ces nanoparticules doivent cependant être stables dans les conditions de pression et de température inhérentes aux puits et pouvoir être détectées directement sur site.

De nombreux types de nanoparticules ont été développés pour répondre aux atteintes des industries pétrolières. Parmi ces types de nanoparticules, on compte notamment les nanoparticules cœur-coquille. Le cœur constitue le principal élément de détection et la composition de la coquille peut être adaptée selon les applications.⁹⁶

Le cœur de la coquille peut aussi être constitué de divers matériaux permettant la détection des nanoparticules paramagnétique⁹⁸ ou optique.^{97,99} Ces deux types de nanoparticules sont dotées d'une très grande sensibilité. Les nanoparticules luminescentes peuvent, quant à elles, grâce à la multiplicité des luminophores utilisés, permettre des applications de multi-traçage auparavant difficiles.

5. Notre proposition

Notre expertise sur les nanoparticules, sur la luminescence et sur l'utilisation des lanthanides nous a permis de proposer une nouvelle famille de traceurs pour le traçage d'eaux d'injection pétrolière. Plusieurs types de traceurs ont donc été développés dans ce but. Ces traceurs répondent à l'ensemble du cahier des charges définis par les industries pétrolières, que ce soit en terme de coût, de détectabilité, de résistance ou de toxicité. Leur avantage majeur est constitué par la facilité de détection de ces différents objets, ce qui la rend possible sur site ou en ligne. De plus la grande librairie de traceurs développés constitue un second avantage indéniable par rapport aux traceurs actuellement proposés.

Ces traceurs ont pour point commun d'être détectables et/ou quantifiables en luminescence et d'utiliser les différentes propriétés de la luminescence pour

permettre leur distinction à l'aide de leurs spectres d'émission, d'excitation ou de durée de vie.

Grâce à l'expertise développée, nous avons découvert qu'il était possible d'utiliser l'ensemble de ces acquis, notamment nos connaissances sur la luminescence et sur ses modifications en fonction des chélates, pour déterminer la concentration d'inhibiteurs de dépôts au sein de puits de production de pétrole. Ces travaux constituent la dernière partie de ce travail.

Nous avons ainsi développé plusieurs types de traceurs (moléculaires ou nanoparticulaires) pour pouvoir répondre aux cahiers des charges des traceurs inter-puits comme des traceurs single-well.

Chapitre 2 : Synthèse des traceurs

A. Traceurs à base de complexes de terres rares

1. Choix des complexes

Les complexes que nous avons choisi d'utiliser sont dérivés du DOTA (acide 1, 4, 7,10-tétraazacyclododécane-1, 4, 7,10-tetraacétique), lui même dérivé du cyclène, molécules représentées Figure 14. Ces chélates sont déjà très utilisés dans les industries pharmaceutiques pour leur capacité à se lier sélectivement à différents cations. Une de leurs utilisations principales est la complexation de cations gadolinium pour servir d'agents de contraste en IRM. Outre leur cinétique de complexation très lente qui leur confère une stabilité très élevée¹⁰⁰, leur utilisation est en partie le résultat de leurs constantes de complexation supérieure à celles des complexes linéaires ($\log K$ (DOTA-Gd) = 25,3 | $\log K$ (DTPA-Gd) = 22,5). Le DOTA-Gd est comparé à un complexe linéaire souvent utilisé, le DTPA (acide 2,2',2'',2'''-(((carboxymethyl)azanediyl)bis(ethane-2,1-diyl))bis(azanetriyl)) tetraacétique), dont la constante de complexation est déjà considérée élevée. Cependant, trois ordres de grandeur séparent les constantes d'équilibre de formation de ces deux complexes. Ces constantes de complexation particulièrement élevées sont en partie dues à leur forme cyclique et permettent d'empêcher tous les phénomènes de transmétallation des ions complexés, y compris à très haute dilution. Ce caractère particulièrement stable apporte un avantage dans le cadre de notre application puisque les traceurs seront amenés à être dilués dans un très grand volume d'eau de mer lors de leur injection dans les puits de pétrole et ce pendant des temps allant jusqu'à plusieurs mois.

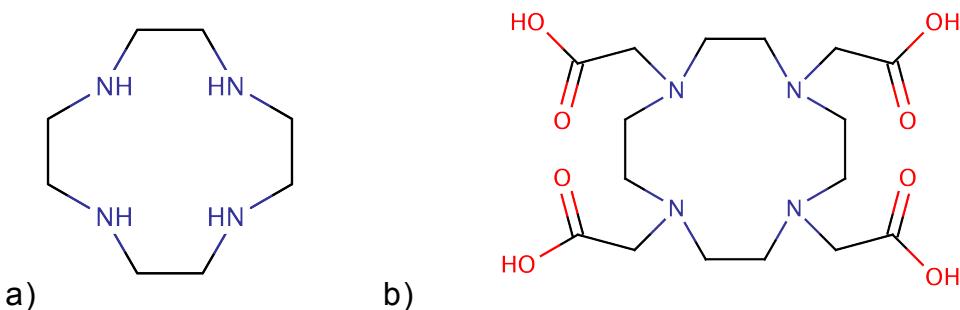


Figure 14. Structure des molécules de cyclène (a) et de DOTA (b)

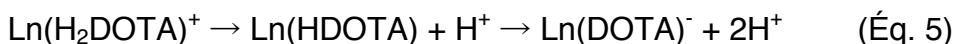
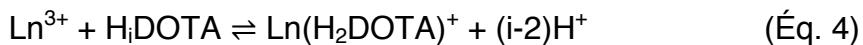
Le second avantage de la forme cyclique de ce composé est que les chélates dérivés du DOTA – par leur grand nombre de sites de coordination (8 dans le cas du DOTA avec les quatre azote et les quatre acétates) - permettent de faire écran entre les ions qu'ils complexent et les molécules de solvant présentes dans les sphères de coordination des complexes. Si ce point peut gêner dans le domaine des agents de contrastes IRM, en luminescence, il a pour effet direct d'augmenter très fortement la durée de vie des ions lanthanides contenus dans ces complexes, comme cela a été décrit dans le premier chapitre.¹⁰¹

2. Synthèse et préparation

L'ensemble des molécules chélatantes utilisées a été fourni par la société Chematech S.A.S. Les différents complexes ont été utilisés tels quels. 5 g/L de complexes sont dissous dans l'eau (concentration en chélate qui sera retenue comme étant la concentration de traceurs). Le sel de terre rare ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ principalement) est ajouté et placé sous agitation jusqu'à dissolution complète. Le ratio molaire terre rare/complexe égal à 95 % au plus. Ce ratio en faveur du chélate permet d'assurer une complexation totale des ions terres rares et de prévenir la présence d'ions libres.

Le pH de la solution est ajusté entre 6 et 7 pour favoriser la bonne complexation des ions.^{††,102} La solution est chauffée à 80°C pendant 24 h afin d'accélérer le processus de complexation.⁵³ Toutes les 24 h, la solution est laissée à refroidir jusqu'à température ambiante puis son pH est réajusté entre 6 et 7 puis est chauffée à nouveau la solution 24 h. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que l'on n'observe plus de variation de pH sur 48 h. Cette absence de variation permet d'affirmer que la complexation est terminée. En effet, lors de la complexation d'un ion terre rare trivalent par le DOTA, celui-ci libère des ions H^+ en solution, baissant mécaniquement le pH (Pour le DOTA : $\text{pK}_{\text{a}1} = 4,14$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,50$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 9,70$; $\text{pK}_{\text{a}4} = 12,60$). L'absence de baisse de pH indique donc qu'aucun ion n'a été complexé. Les réactions de formation des complexes de lanthanides sont :

^{††} La complexation des ions par le DOTA et ses dérivés est très lente dans l'intervalle de pH 3-5 et quasi-inexistante en dessous de 3.



La première réaction (équation 4) est une réaction rapide et réversible produisant un intermédiaire $\text{Ln}(\text{H}_2\text{DOTA})$. Cet intermédiaire se réarrange, entraînant une perte successive de deux protons comme décrit dans les équations 5. Ces dernières réactions sont des réactions lentes, considérées comme quasi-irréversibles. De plus, elles dépendent fortement du nombre de protons sur le ligand et donc du pH. En effet, il est estimé qu'un équilibre n'est atteint qu'au terme de 2 à 3 semaines.¹⁰⁰⁻¹⁰³

3. Propriétés photophysiques

Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence en temps résolu de trois complexes : DOTA-Eu, DOTA-Tb et DOTA-Gd ont été enregistrés. Les spectres obtenus ont été normalisés à 1 par rapport au pic maximal et sont présentés Figure 15.

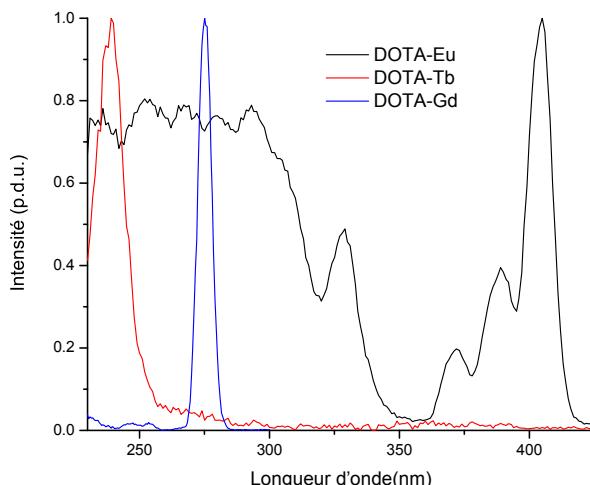


Figure 15. Spectres d'excitation du DOTA-Eu (noir), DOTA-Tb (rouge) et DOTA-Gd (bleu) – $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm pour Eu, 545 nm pour Tb et 312 nm pour Gd, délai 0,1 ms

Des spectres d'émission, des trois complexes de terre rare ont été réalisés aux maximums des pics d'excitation obtenus pour le DOTA-Eu, DOTA-Tb et DOTA-Gd (respectivement 395, 225 et 275 nm). Ces spectres ont été normalisés à 1 par rapport au pic maximal d'émission et sont présentés Figure 16.

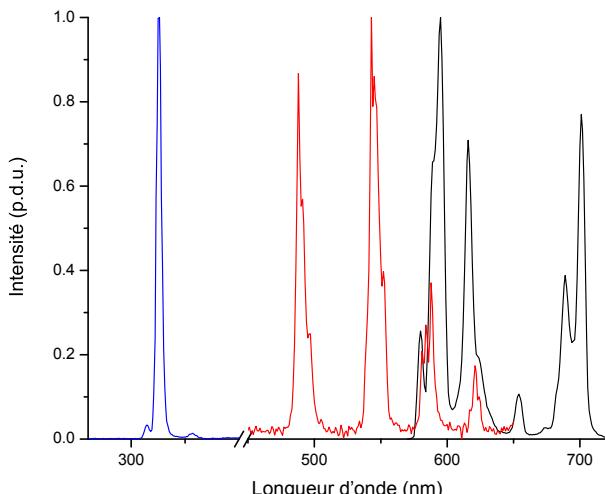


Figure 16. Spectres d'émission du DOTA-Eu (noir), DOTA-Tb (rouge) et DOTA-Gd (bleu) – $\lambda_{\text{exc}} = 395, 352$ et 275 nm respectivement, délai $0,1$ ms

Figure 15 et Figure 16, on peut noter les très grandes différences à la fois sur les spectres d'excitation et sur les spectres d'émission. On distingue très nettement les pics caractéristiques des transitions électroniques de l'europtium (595 nm : $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; 615 nm : $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; 650 nm : $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et 700 nm : $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), du terbium (495 nm : $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$; 545 nm : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$; 590 nm : $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et 625 nm : $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) et du gadolinium (312 nm : $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$). La finesse des pics et leurs emplacements spécifiques sont un atout majeur pour leur détection et leur différenciation.

4. Possibilités de modification

Le DOTA possède 4 groupements acide carboxylique qu'il est possible de modifier en partie ou en totalité pour changer la molécule chélatante.¹⁰⁴ Ceci a pour effet de modifier les interactions de la molécule avec le milieu extérieur (*i.e.* le solvant ou les roches) et avec l'ion lanthanide qu'elle chélate. Plusieurs exemples de modification tels que le DOTAEt (tetraéthyl 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayl)tétraacetate) et le DOTAM (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayl)tétraacétamide) sont présentés Figure 17.

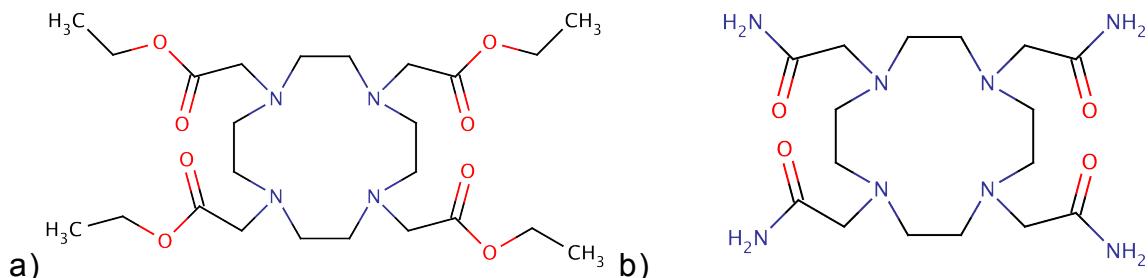


Figure 17. Structure des molécules de DOTAEt (a) et DOTAM (b)

Les changements de groupements sur la molécule du DOTA et notamment sur les quatre groupements acide carboxylique, modifient les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des différents lanthanides complexés par ces DOTA, Figure 18.

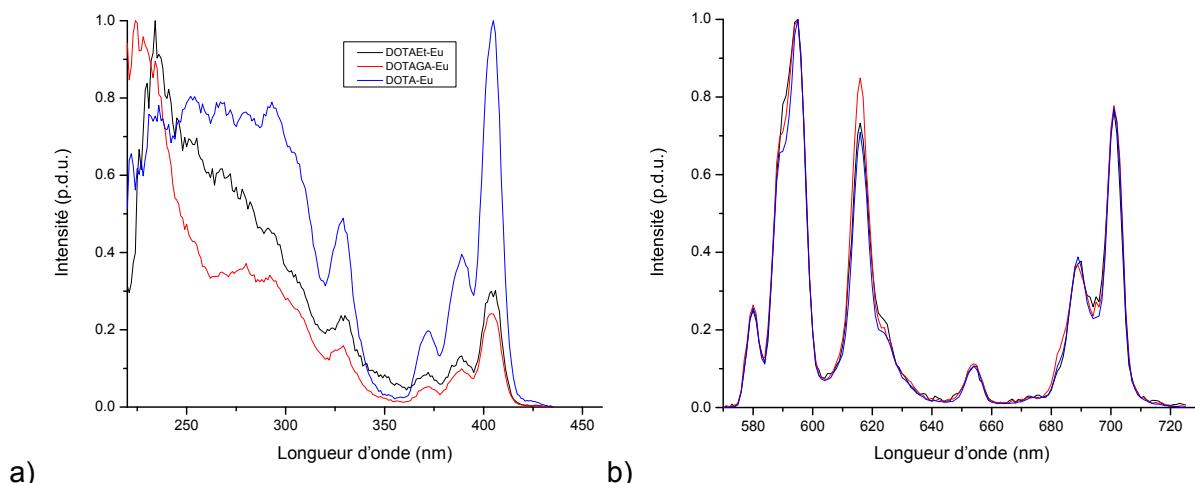


Figure 18. Spectres d'excitation avec $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm (a) et d'émission avec $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm (b) de trois complexes dérivés du DOTA complexants de l'europtium en temps résolu avec un délai de 0,1 ms. DOTAEt (noir), DOTAGA (rouge) et DOTA (bleu).

Les spectres de la Figure 18 sont normalisés sur la bande d'émission ou d'excitation la plus forte. La forme des spectres se modifie en fonction des groupements présents au sein du complexe. On remarque notamment des changements de ratio importants entre les pics d'absorption à 230 nm et à 395 nm. Des valeurs I_{230}/I_{395} de 0,8 dans le cas du DOTAEt-Eu et de 3,3 dans le cas du DOTAGA-Eu (acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotetrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triyl)triacétique)(Figure 19) sont observées. Ces différences de formes sont particulièrement visibles entre les trois complexes présentés et notamment entre le DOTAEt-Eu et le DOTAGA-Eu. L'apparition de nouveaux pics d'excitation comme le pic à 230 nm dans le cas du DOTAGA-Eu peuvent être attribués à une absorption du complexe pouvant transférer son énergie

au lanthanide. Le pic à 395 nm constitue une référence puisqu'il correspond au pic d'excitation directe de l'ion europium (transition $^5F_0 \rightarrow ^5L_6$). Ces différences de ratio et de forme permettent alors de distinguer différents complexes contenant la même terre rare et ainsi permettent d'augmenter le nombre de traceurs disponibles.

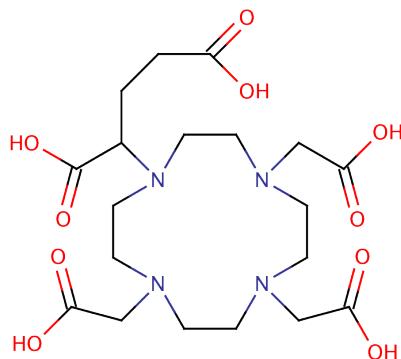


Figure 19. Structure de la molécule de DOTAGA

Sur les spectres d'émission normalisés à 595 nm présentés, on remarque des différences moins importantes. Deux complexes, le DOTA-Et-Eu et la DOTA-Eu présentent des spectres similaires. Seul le DOTAGA-Eu possède un spectre légèrement différent avec une augmentation du pic à 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: dipôle de transition électrique) par rapport au pic à 595 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: dipôle de transition magnétique). Bien que ces différences soient moins marquées, elles peuvent également permettre une discrimination des différents complexes par l'établissement d'un rapport de concentration. (Une diminution de la symétrie locale de Eu³⁺ entraîne une augmentation de la probabilité de transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

5. Intérêt en fluorescence à temps résolu

Comme évoqué précédemment, il est possible de réaliser la complexation de la quasi-totalité des terres rares par le DOTA et ses différents dérivés. La forme de ces complexants permet en premier lieu d'augmenter très sensiblement la durée de vie des lanthanides complexés en jouant le rôle d'écran entre la terre rare et les molécules de solvant présentes comme il est possible de le voir Figure 20. Cette complexation "écran" entraîne une diminution des désexcitations non radiatives en faveur des désexcitations radiatives. La diminution des désexcitations non-radiatives provoque une augmentation de la durée de vie du couple terre rare-complexe. La durée de vie d'un luminophore correspond au temps passé par un électron à l'état

excité avant sa désexcitation et l'émission d'un photon. La durée de vie d'un luminophore est donnée par l'expression :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_r + k_{nr}} \quad (\text{Éq. 6})$$

Où Γ_r et k_{nr} sont respectivement les taux de décroissance radiatif et non-radiatif.¹⁰⁵

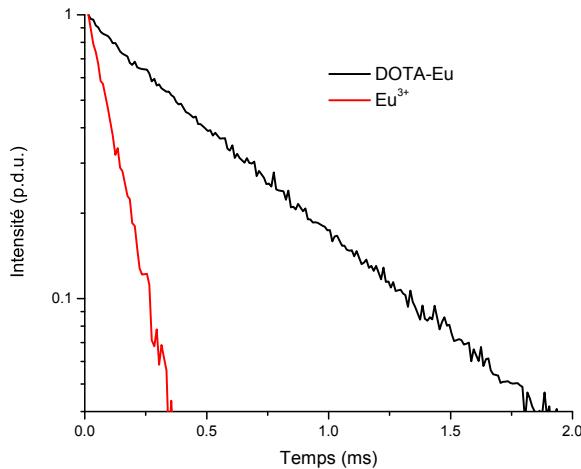


Figure 20. Déclins de luminescence d'un complexe d'europtium et des ions europtium libres. Excitation à 395 nm et émission à 615 nm.

La durée de vie dans le cas de l'europtium passe de 0,098 ms pour Eu^{3+} à 0,561 ms pour DOTA-Eu. Il est d'autant plus facile de détecter différentes terres rares et particulièrement l'europtium, le terbium et le gadolinium dont les temps de vie atteignent aisément des durées de l'ordre de quelques ms.

En modifiant les groupements du DOTA, la forme des spectres d'excitation et d'émission varie mais également la durée de vie. Ainsi, chaque couple complexe/terre rare possède une durée de vie qui lui est propre. Ceci nous offre la possibilité, dans le cas de mélanges, de discriminer les différentes espèces en présence ainsi que leurs quantités relatives et éventuellement leur environnement par l'étude de la durée de vie des différents composés présents dans la solution à étudier.³³

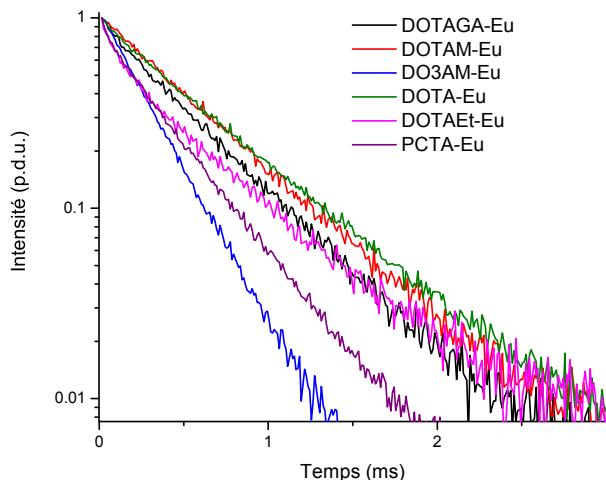


Figure 21. Déclins de luminescence de différents complexes d'europtium. Excitation à 395 nm et émission à 615 nm.

Les déclins de luminescence normalisés à 1 en intensité de plusieurs complexes sont représentés Figure 21. Les durées de vie changent en fonction des groupements. Les différentes durées de vie calculées en fonction des courbes modélisées sont reprises Table 2.

Complexe	Durée de vie – τ (ms)
Eu^{3+}	0,10
DOTA	0,56
DOTAGA	0,46
DOTAM	0,53
DO3AM	0,26
DOTAEt	0,41
PCTA	0,34

Table 2. Durées de vie des complexes d'europtium avec excitation à 395 nm et émission à 595 nm

Par exemple, on remarque une diminution de la durée de vie beaucoup plus rapide dans le cas d'un complexe comme le DO3AM (2,2',2''-(1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triyl)triacetamide) ou du PCTA (acide 3,6,9,15-Tetraazabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene-3,6,9-triacétique) (Figure 22) que dans le cas du DOTA, du DOTAEt ou du DOTAM. Une diminution de la durée de vie de luminescence indique qu'un complexe offre des voies de désexcitations non-radiatives plus efficaces.

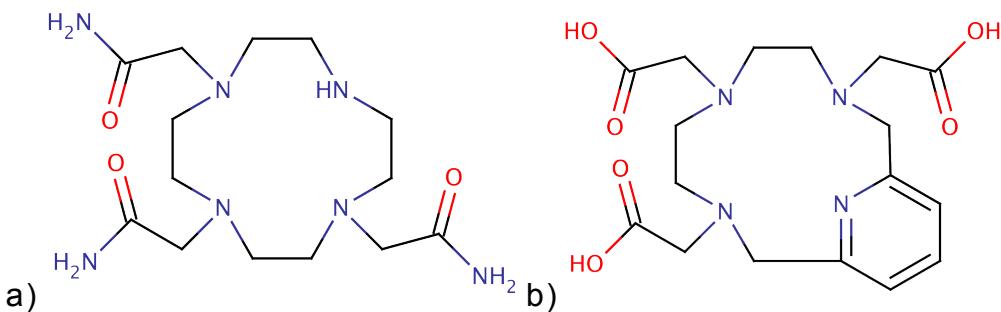


Figure 22. Structure des molécules de DO3AM (a) et PCTA (b)

Ces caractéristiques dues à la complexation des ions terres rares peuvent être mises à profit dans le cadre d'autres applications. Cette caractéristique a notamment été exploitée dans le cadre de la détermination du taux résiduel d'eau au sein de zéolites contenant de l'euroium et du gadolinium et chauffées jusqu'à calcination.

Nous avons étudié la durée de vie d'ions gadolinium et euroium comportant un nombre variable de molécules d'eau dans sa première sphère de coordination. Une extrapolation de ces résultats au gadolinium et à l'euroium contenant des zéolites dopées afin de déterminer le nombre de molécules d'eau présentes dans celles-ci. Ce travail a fait l'objet d'une publication présentée en Annexe A.⁴¹

B. Traceurs nanoparticulaires – première synthèse

L'expertise du laboratoire dans la synthèse et la caractérisation de nanoparticules nous a amenés logiquement vers la recherche de l'inclusion de complexes de terres rares et plus généralement de luminophores au sein de nanoparticules. Cette inclusion de luminophores au sein de nanoparticules présente en effet plusieurs avantages notables :

- Il permet la protection des luminophores. En incluant les luminophores au sein d'une nanoparticule de silice, ceux-ci sont protégés des différentes attaques physico-chimiques dues aux milieux traversés,
- La surface des nanoparticules peut être modifiée par greffage de groupements en surface et ainsi être adaptée pour diminuer les interactions avec le milieu ou la roche. Elle peut également apporter aux nanoparticules un effet partitionnant entre l'eau et le pétrole,
- Il est possible d'inclure une multimodalité et par exemple plusieurs luminophores différents au sein d'une même nanoparticule. Ceci permet

alors de générer des codes en fonction des luminophores présents et donc d'augmenter le nombre de traceurs possibles,

- Il est aussi possible d'inclure des molécules "antennes" au sein d'une particule afin d'augmenter son signal de luminescence et donc la sensibilité de la détection.

Dans la suite de ce manuscrit, les synthèses et caractérisations de deux synthèses vont être décrites, chacune de ces synthèses de nanoparticules comprend plusieurs fluorophores en son sein (fluorophores organiques et inorganiques) et une fonctionnalisation de surface spécifique. De nombreuses autres synthèses ont été réalisées au cours de la thèse afin d'arriver au résultats qui suivent mais celles-ci ne seront pas présentées ici.

1. Synthèse

a) Principe du sol-gel

Les nanoparticules sont préparées *via* la méthode sol-gel¹⁰⁶ en microémulsion inverse. La chimie du sol-gel est basée sur la polymérisation de précurseurs moléculaires comme les alkoxydes métalliques $M(OR)_n$, où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn, etc.) et OR un groupement alkoxyde, par une suite de réactions d'hydrolyse et de condensation en conditions douces et à température ambiante. Ces techniques permettent l'inclusion au sein des nanoparticules de molécules organiques sensibles telles que les luminophores à l'intérieur des réseaux inorganiques.^{107,108}

La technique sol-gel est une technique comprenant le passage d'un "sol" (solution colloïdale) à un "gel" (phase solide). Le sol est constitué de matériaux inorganiques appelés précurseurs qui sont soumis à une série d'hydrolyses et de condensations qui permettent le passage du sol au gel. Deux précurseurs très étudiés et notamment au sein de notre laboratoire sont le tétraéthoxysilane (TEOS) et le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) qui sont des précurseurs de la silice et sont représentés Figure 23.^{109,110}

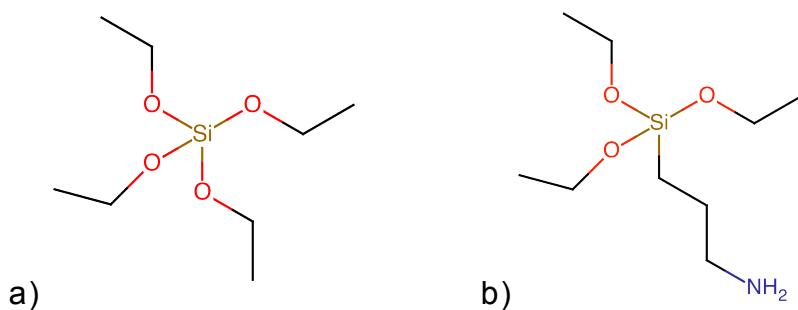


Figure 23. Structure des molécules de TEOS (a) et d'APTES (b)

Les premières observations de nanoparticules créées via le procédé sol-gel en milieu basique ont été décrites dès 1968 par Stöber *et al.*¹¹¹ Ce procédé permet la création de particules de silice de tailles allant de 10 à 500 nm en faisant varier différents paramètres tels que le solvant utilisé ou la quantité de catalyseur.¹¹²

La réaction se déroule en deux étapes : dans la première, l'ammoniac et l'eau réagissent avec le tétraéthoxysilane pour produire une espèce hydrolyse appelée monomère actif. Dans la seconde étape, la rencontre de deux monomères actifs permet la création d'une liaison covalente Si-O-Si. Le schéma de la réaction est représenté Figure 24.

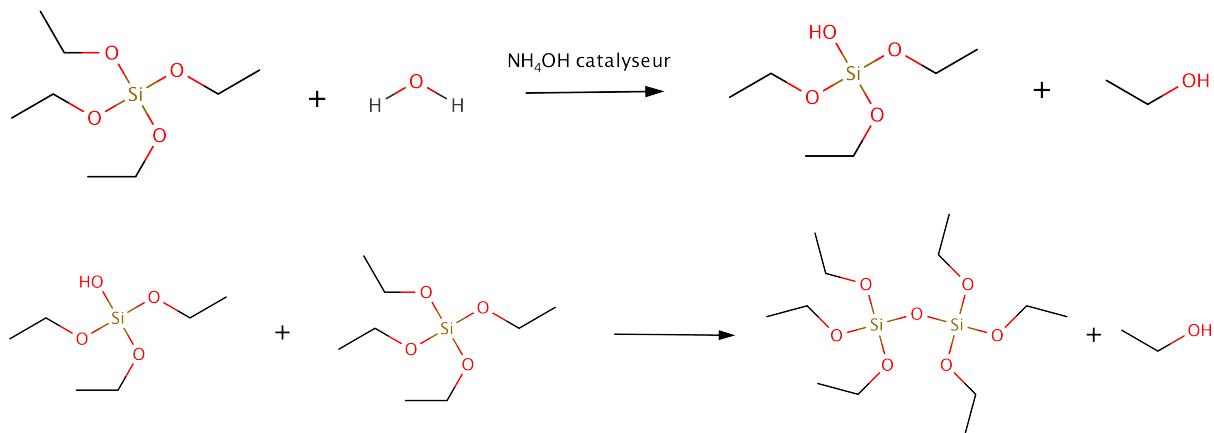


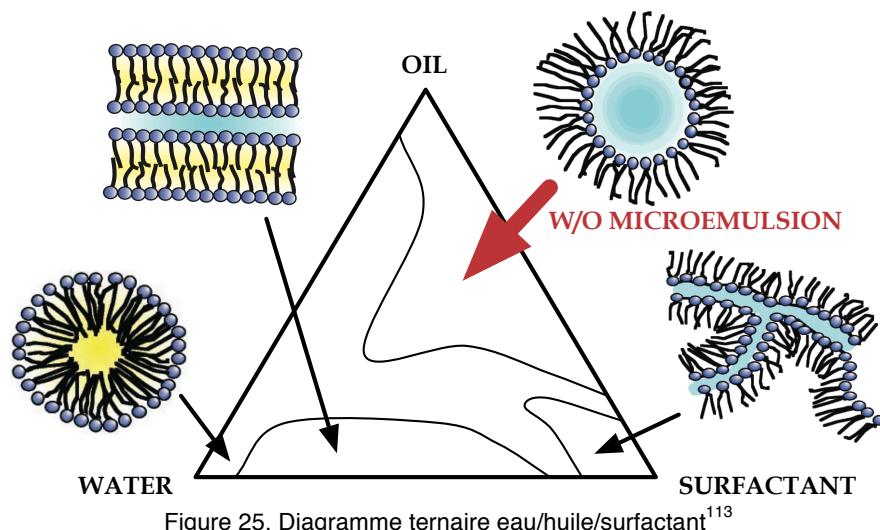
Figure 24. Réaction de polymérisation (hydrolyse/condensation) du tétraéthoxysilane sous catalyse basique

C'est la compétition entre l'hydrolyse et la condensation qui détermine la taille finale des nanoparticules synthétisées. Cette compétition peut être contrôlée *via* le pH et la concentration des différentes solutions. La catalyse basique est préférée à la catalyse acide : en effet, l'hydrolyse est plus rapide que la condensation, ce qui permet la formation de nombreux monomères et donc de nombreuses particules de petites tailles. Ces petites nanoparticules se ramifient ensuite pour former des clusters de faible densité.

En revanche, lors de la catalyse basique, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse et ce mécanisme mène à la formation de particules de silice dense et de taille pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. La surface de ces nanoparticules étant chargée négativement, celle-ci assure elle-même une répulsion électrostatique empêchant leur agrégation et assurant leur stabilisation colloïdale en suspension.

b) Synthèse en microémulsion inverse

Lors de la synthèse, la réaction sol-gel a lieu au sein de nano-gouttelettes d'eau dispersées dans de l'huile. Pour cela, une microémulsion inverse est préparée par l'introduction d'eau dans un mélange d'huile, de surfactant et de cosurfactant. La proportion d'eau et de surfactant contrôle la structure obtenue selon le diagramme ternaire présenté Figure 25.



Dans un système eau/huile en présence de surfactant, les deux phases peuvent coexister sous plusieurs formes, que ce soit sous forme de couches, de réseaux ou de gouttelettes. L'ajustement des quantités de surfactant et d'eau dans l'huile permet donc de contrôler à la fois la forme et la taille des nano-gouttelettes d'eau qui y seront créées. Chaque nano-gouttelette agit alors comme un nano-réacteur permettant la création de nanoparticules.^{113,114}

La synthèse choisie consiste en une encapsulation d'un cœur d'or et de luminophores. De nombreuses techniques ont été décrites pour la préparation de telles nanoparticules. La première est la synthèse décrite par Liz-Marzan en 1996 qui consiste à enrober un cœur d'or de silice via la méthode de Stöber.^{115,116} Récemment

M. Martini a développé une technique d'élaboration de particules constituée d'un cœur d'or et d'une coquille de silice contenant un ou plusieurs luminophores. Le cœur d'or présent au centre des nanoparticules ne représente qu'un très faible volume relatif (< 1%). Celui-ci peut remplir cependant trois fonctions : (i) il permet de structurer les particules obtenues qui sont ainsi plus sphériques ; (ii) il permet d'obtenir des effets optiques particuliers (exaltation ou inhibition de la luminescence) et (iii) son dosage est possible, ce dernier point permet alors d'obtenir une référence interne pour la particule en cas de dégradation des luminophores encapsulés.^{60,116}

La particule or-silice est élaborée *via* la méthode de la microémulsion inverse et contient deux luminophores de nature différente : la fluorescéine et le DOTAGA-Eu. Pour cela deux surfactants (Triton X-100 et n-hexanol) sont additionnés à un mélange eau/cyclohexane afin de permettre la création de nano-goutellettes d'eau dans l'huile. Le cœur d'or est alors formé par réduction d'un sel d'or (HAuCl_4) par NaBH_4 (Méthode Brust¹¹⁷) en présence d'un thiol (mercaptopropanesulfonate, MES), qui permet d'assurer la stabilité des particules. Le passage de la solution d'un jaune or à un rouge pourpre indique alors la création des cœurs d'or. La synthèse se poursuit par l'addition de luminophores liés de façon covalente à l'APTES. Cette étape est souvent réalisée par création d'une liaison thio-urée (Figure 27) ou d'une liaison amide. Ceci permet d'assurer une accroche covalente des luminophores au sein de la nanoparticule et ainsi d'éviter son échappement au cours de l'utilisation des traceurs. L'ensemble des luminophores ajoutés est incorporé à la couche de silice finalement formée par l'addition de TEOS et d'APTES. La taille de cette couche de silice peut également être contrôlée par l'addition de quantités plus ou moins importantes de précurseurs de silice. La dernière étape est l'ajout du catalyseur, 0,8 ml de NH_4OH à 25 % est donc ajouté à la solution. La formation de la totalité de la couche silice dure plusieurs heures. Pour s'assurer de sa formation complète, les nanoparticules sont laissées 24h avant tout autre opération. L'ensemble des étapes de synthèse est résumé Figure 26.

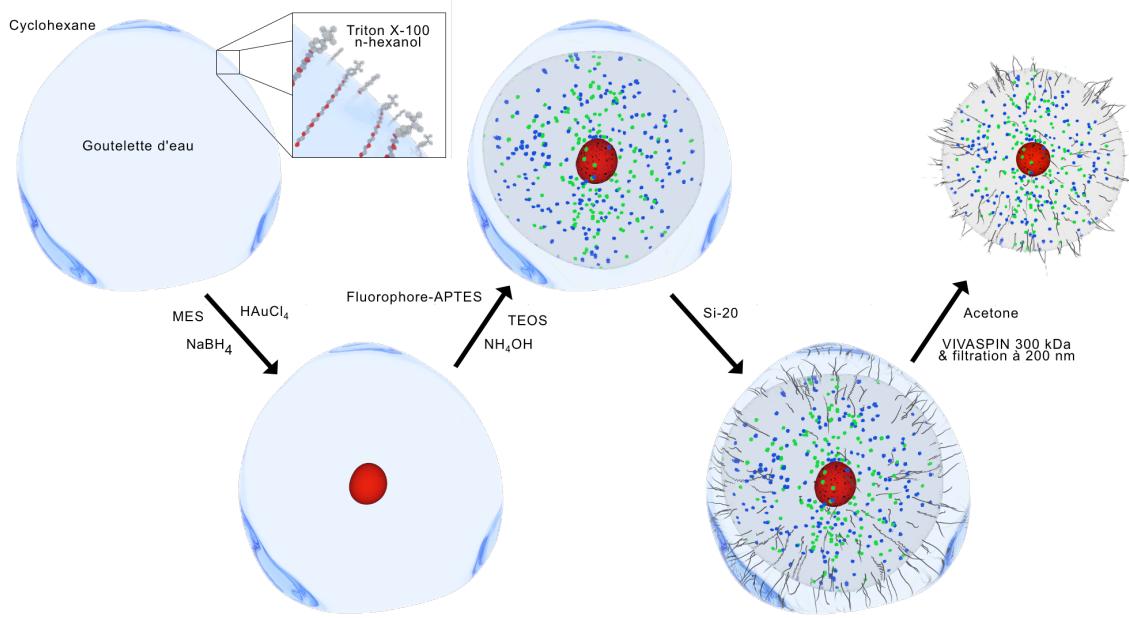


Figure 26. Schéma de principe de la synthèse de nanoparticules or-silice en microémulsion inverse. Le cœur d'or de la particule est représenté en rouge, les différents luminophores sont représentés par les points verts et bleus. Enfin la fonctionnalisation est représentée par les "poils".

c) Partie expérimentale

Dans trois flacons distincts, on prépare une solution d'or par dissolution de 50 mg de HAuCl₄ dans 10 ml d'eau ; une solution de thiols par dissolution de 60 mg de MES dans 10 ml d'eau ; et une solution de réducteur par dissolution de 48 ml de NaBH₄ dans 3 ml d'eau.

36 ml de Triton X-100 et 36 ml de n-hexanol sont mélangés à 150 ml de cyclohexane et le tout est placé sous agitation. 9 ml de solution d'or et 9 ml de solution de thiols sont alors ajoutés à la solution et celle-ci est laissée sous agitation pendant 1 minute. 3 ml de NaBH₄ sont ajoutés rapidement à la solution qui prend alors une coloration rouge.

Dans un tube de petit volume, 1,5 mg de fluorescéine isothiocyanate (FITC) est dilué dans 150 µl d'APTES et l'ensemble est homogénéisé vigoureusement pendant 10 minutes. Dans un second tube, 10 mg de DOTAGA, 7,59 mg de EuCl₃ · 6H₂O et 150 µl d'APTES sont mélangés dans 100 µl de DMSO (diméthylsulfoxyde). L'ensemble est homogénéisé pendant 30 minutes.

0,1 ml de solution de FITC-APTES et 0,1 ml de solution de DOTAGA-APTES sont ajoutés à la solution principale en même temps que 1,5 ml de TEOS et 0,2 ml d'APTES. Après 30 minutes, 0,8 ml de NH₄OH 25% sont ajoutés à la solution. La solution est alors laissée sous agitation pendant 24h.

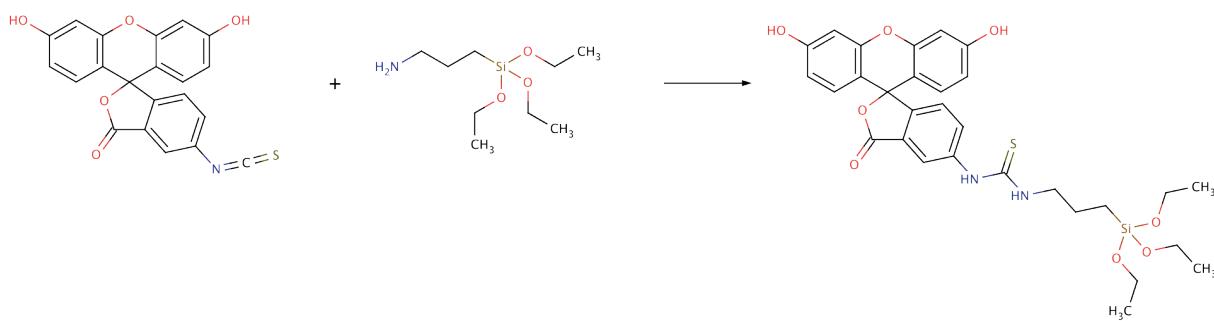


Figure 27. Réaction de greffage covalent de la fluorescéine isothiocyanate (FITC) et l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

d) Fonctionnalisation de surface

Une fois les nanoparticules synthétisées, la surface de celles-ci peut être fonctionnalisée pour lui apporter des propriétés supplémentaires telles qu'une stabilité colloïdale accrue, un système de reconnaissance biologique, etc. La fonctionnalisation de surface dans notre cas permet principalement la stabilisation colloïdale des particules et sa passivation vis-à-vis des autres composantes du milieu pétrolier. En effet, en l'absence de fonctionnalisation, le potentiel ζ (qui correspond à une mesure de la charge de surface d'une particule) atteint une valeur proche de -15 mV, due à la présence de groupes silanolate (SiO^-) à la surface de la particule. Toutefois, cette charge n'est pas suffisante pour permettre une stabilisation efficace des particules par répulsion électrostatique conduisant à une agrégation rapide des particules.

La solution adoptée pour stabiliser les particules est le greffage de groupements chargés négativement ou neutres à la surface des nanoparticules. Ceci permet d'obtenir un double effet :

- La présence de groupements neutres tels que les gluconamides ou les polyéthylène glycols (PEG) permet de fournir à la surface un encombrement stérique suffisant pour empêcher l'agrégation des particules,
- La présence de groupements chargés, quant à eux, permet la stabilisation des particules par répulsion électrostatique.

Il est possible de combiner les deux effets afin d'obtenir une stabilisation optimale.

Pour greffer ces groupements fonctionnels à la surface des particules, nous utilisons des silanes fonctionnalisés, disponibles commercialement. Les principaux groupements utilisés sont les silane-PEG (Si-PEG, Figure 28), les silane-

gluconamides (Si-12, N-(3-Triéthoxysilylpropyl) gluconamide, Figure 29-a) et les silane-anhydrides succiniques (Si-20, 3-(Triethoxysilyl) propylsuccinic anhydride, Figure 29-b).

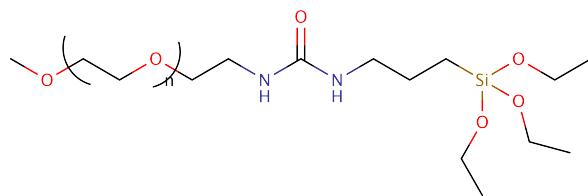


Figure 28. Représentation de Lewis de la molécule de silane-PEG

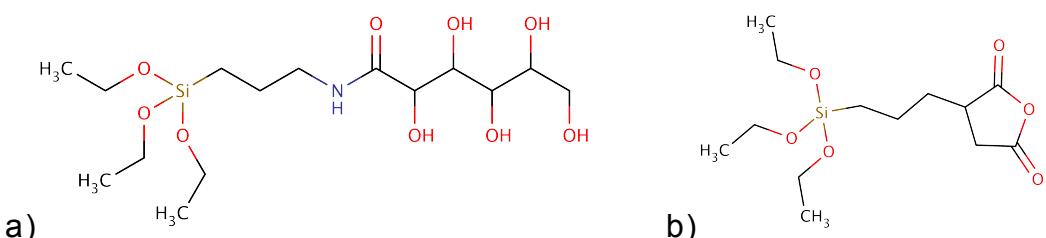


Figure 29. Représentation de Lewis des molécules (a) Si-12 et (b) Si-20

Les silanes sont ajoutés lors de la synthèse en microémulsion à l'issue de la formation des nanoparticules de silice. Ceci permet leur greffage et la stabilisation des nanoparticules avant de casser la microémulsion. Dans notre cas, 0,190 ml de Si-12 sont ajoutés et 0,190 ml de Si-20 sont à nouveau ajoutés après 24h. En effet cette double fonctionnalisation permet d'allier les avantages liés à la répulsion électrostatique créée par l'ajout de Si-20 qui apporte une charge négative et les avantages liés à l'encombrement stérique créé par les groupements gluconamides du Si-12.

e) Purification et extraction

Après synthèse la microémulsion peut être cassée par deux moyens différents. Le premier consiste à ajouter un volume d'acétone par volume de solution. Ceci a pour effet direct de faire précipiter les nanoparticules, cette étape peut être accélérée par centrifugation. Les particules sont alors lavées plusieurs fois à l'acétone avant d'être dispersées à nouveau dans l'eau. Ce passage en phase solide agglomérée entraîne néanmoins souvent la formation d'objets plus gros, moins bien dispersables.

La seconde solution consiste à ajouter à la microémulsion un mélange d'un

volume d'eau (250 ml) et d'un volume d'isopropanol (250 ml). L'ajout d'un grand volume d'eau et d'isopropanol permet le déplacement sur le diagramme de phase vers la phase eau et ainsi de passer d'un système de type Winsor II (W/O, eau dans l'huile) à un système Winsor I constitué de deux phases distinctes. Une phase organique contenant le cyclohexane est obtenue, la majorité des surfactants ainsi que certains réactifs qui n'ont pas réagi et une phase aqueuse contenant les nanoparticules ainsi que certains réactifs qui n'ont pas réagi et d'une partie des surfactants. Les deux phases sont alors récupérées par décantation.

Une fois les particules extraites de la microémulsion, il est nécessaire de les purifier. En effet, les surfactants utilisés lors de la réaction peuvent s'adsorber à la surface des particules, modifier la charge de surface et donner à la particule une stabilité supplémentaire qui disparaît rapidement lors de sa dilution et de la désorption progressive des surfactants. De plus, la réaction n'étant pas totale, il est nécessaire d'éliminer l'excès de luminophores avant de procéder à la caractérisation des particules.

La purification s'effectue grâce à un système d'ultra-filtration de type VIVAFLOW[®], VIVACELL[®] ou VIVASPIN[®]. L'ensemble de ces systèmes fonctionne sur le principe de la filtration tangentielle. Cette technique consiste à diriger le flux contenant le produit à purifier parallèlement aux membranes de façon à éviter l'agrégation des particules, le principe est présenté Figure 30. Ceci permet d'atteindre des taux de purification très élevés et ainsi d'éliminer la quasi-totalité des résidus et réactifs non réagis de la synthèse sans passer par une phase solide agglomérée. Les particules alors purifiées sont conservées dans l'eau et restent stables pendant des temps allant jusqu'à plusieurs mois voire plusieurs années.

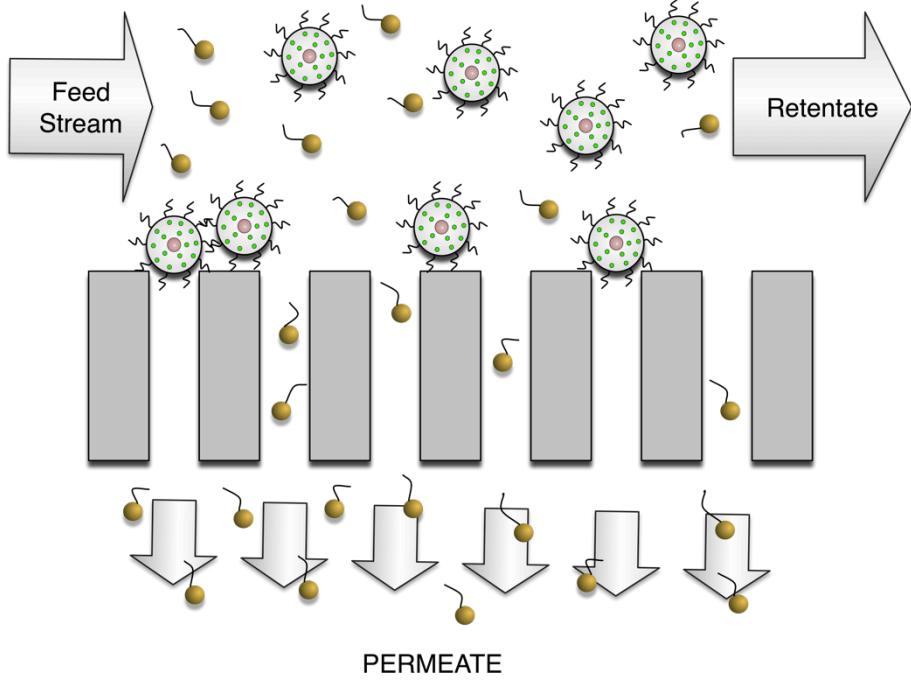


Figure 30. Schéma de principe de la filtration tangentielle

2. Propriétés

a) Caractérisation morphologique

La caractérisation des particules d'or-silice se fait à l'aide de plusieurs techniques. Tout d'abord, la taille peut être mesurée par diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS). Ceci permet d'obtenir le diamètre hydrodynamique des particules ainsi que leur Pdl (Indice de polydispersité) qui constituent de bons indicateurs de la taille réelle des particules. Ces analyses de DLS montrent des particules allant de 30 à 80 nm selon les synthèses, avec une polydispersité inférieure à 0,100 et souvent inférieure à 0,050. Lors de la synthèse présentée, nous avons obtenu des particules dont le diamètre est mesuré à 55,2 nm avec un Pdl de 0,006. Le graphique de répartition des tailles est présenté Figure 31. Ces mesures montrent la très faible polydispersité des particules obtenues par cette méthode de synthèse.

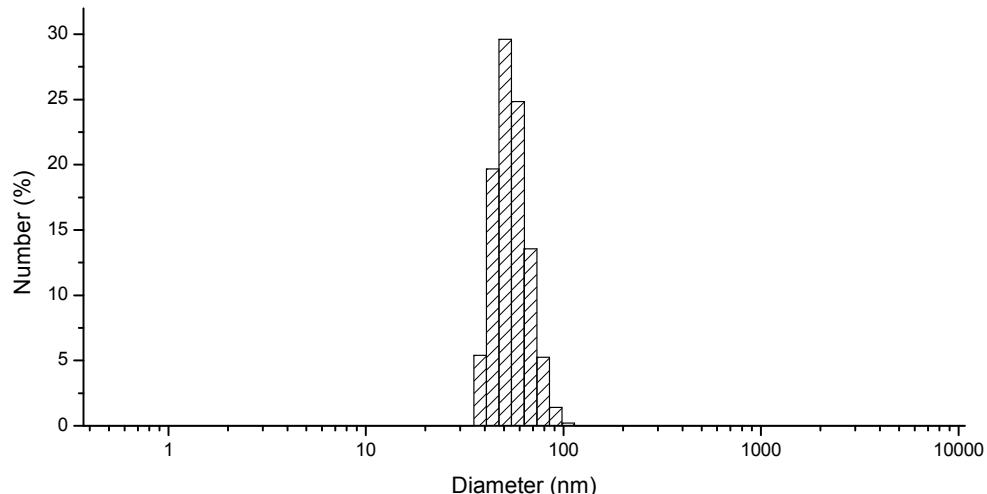


Figure 31. Répartition des tailles de particules cœur d'or - coquille de silice obtenue par diffusion dynamique de la lumière des particules synthétisées avec fonctionnalisation Si-12/Si-20

Les analyses de taille sont confirmées par microscopie électronique en transmission (TEM), qui nous permet d'observer à la fois le cœur d'or et la couche de silice contenant les luminophores. Elle nous permet également de déterminer la taille réelle des particules qui reste inaccessible en DLS. Une image des nanoparticules or-silice est présentée Figure 32. Sur cette figure, il est possible de distinguer les particules uniques comprenant au centre leur cœur d'or qui apparaît de couleur plus foncée que la couche de silice l'entourant apparaissant en gris foncé.

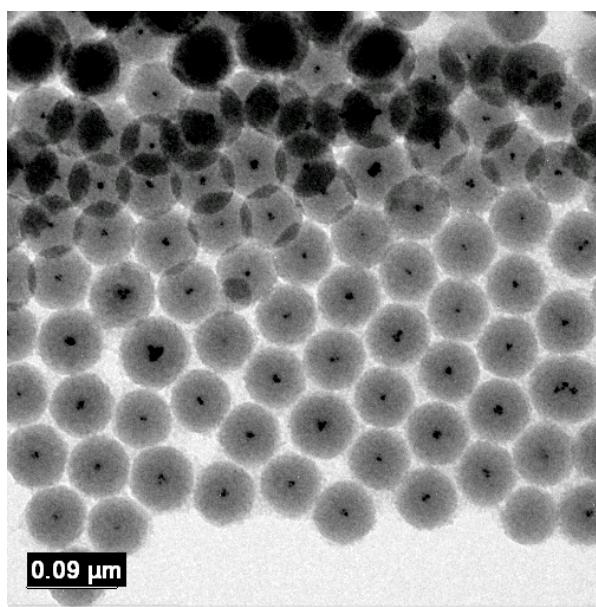


Figure 32. Image TEM des nanoparticules cœur d'or - coquille de silice

b) Structure

Les nanoparticules ainsi créées comportent un cœur d'or en leur centre d'une taille environ égale à 5 nm. Ce cœur d'or est ceint d'une couche de silice d'environ

25 nm d'épaisseur dans laquelle sont contenus les différents luminophores. La couche externe de silice est fonctionnalisée par des groupements gluconamides et acide carboxyliques résultant de l'ouverture de l'anhydride succinique. La particule est représentée Figure 33.

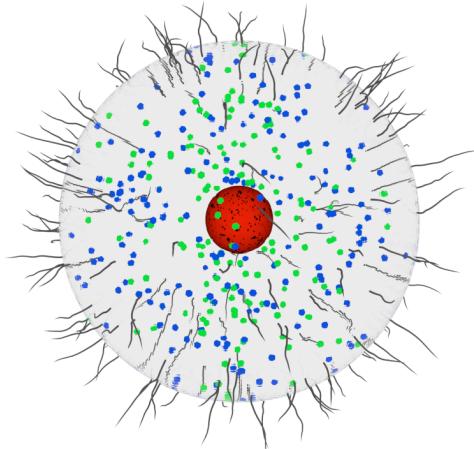


Figure 33. Schéma d'une nanoparticule cœur d'or - coquille de silice. En rouge le cœur d'or, en gris la silice, en bleu et en vert les deux luminophores incorporés.

Des synthèses similaires sans cœur d'or montrent des particules à la structure proche mais à la morphologie moins sphérique, ce qui montre l'aspect structurant du cœur d'or situé au centre de la particule.¹¹⁶

c) Surface

De nombreuses charges de surface différentes peuvent être obtenues en combinant un ou plusieurs silanes qui peuvent être greffés à la surface des nanoparticules. Les graphiques de potentiel ζ en fonction du pH de trois fonctionnalisations de charges différentes réalisées sur la même synthèse sont présentés Figure 34.

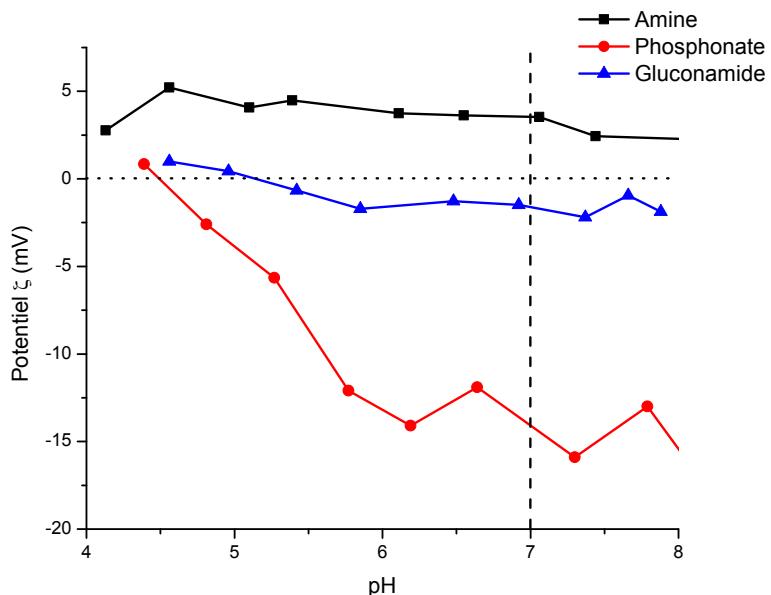


Figure 34. Potentiel zéta de particules or-silice fonctionnalisées par Silane-amine (noir), Silane-phosphonate (rouge) et Silane-gluconamide (bleu)

Trois courbes de potentiel différentes sont obtenues en fonction des fonctions greffées. À pH 7, des valeurs positives (+4 mV) sont obtenues dans le cas d'une fonctionnalisation par un silane contenant des fonctions amine, de valeurs proches de zéro dans le cas d'un silane gluconamide et de valeurs négatives (-15 mV) dans le cas d'une fonction par un silane présentant des fonctions acide phosphonates. La synthèse en microémulsion inverse permet ainsi d'obtenir des nanoparticules à la charge de surface contrôlée par les différents silanes greffés à leurs surfaces. Ceci permet un plus grand contrôle sur la stabilité et sur les interactions présentes entre les nanoparticules et leur milieu d'étude.

d) Luminescence

Les particules présentent une double luminescence. La première est une luminescence due aux complexes de terre rare (DOTAGA-Eu) incorporé dans la matrice de silice. Cette luminescence est en tout point similaire à la luminescence obtenue pour ce même complexe en solution aqueuse. L'inclusion au sein d'une matrice de silice ne modifie la forme ni du spectre d'émission (Figure 35) ni du spectre d'excitation des chélates de terre rare.

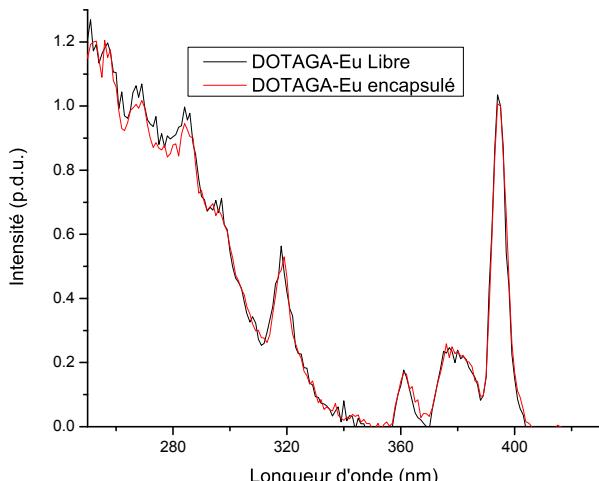


Figure 35. Spectres d'excitations normalisés à 1 à 395 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm du DOTAGA-Eu libre et encapsulé dans des particules or-silice.

La seconde est une luminescence organique due à la fluorescéine encapsulée. Celle-ci peut être observée en fluorescence en temps continu, les particules possèdent alors une luminescence classique de la fluorescéine qui est présentée Figure 36.

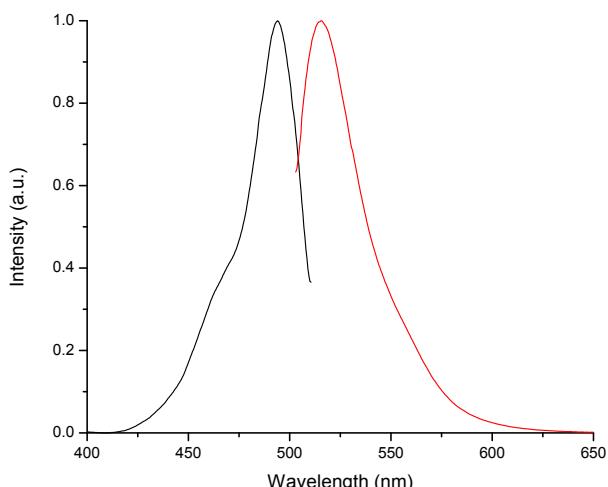


Figure 36. Spectre d'excitation (noir) avec $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm et d'émission (rouge) avec $\lambda_{\text{exc}} = 485$ nm normalisés à 1 à leur maximum de la fluorescéine dans des particules or/silice en solution colloïdale dans l'eau à 1 ppm.

Les deux types de luminescence peuvent alors être observés indépendamment l'un de l'autre afin de procéder à la détection et/ou la quantification de ces nanoparticules.

Le nombre de luminophores dans les nanoparticules a pu être estimé par une titration en absorption. Après réalisation d'une gamme étalon et estimation du nombre théorique de particules créées, le nombre de fluorescéine à l'intérieur d'une particule a été estimé à environ 2000.

C. Traceurs nanoparticulaires – seconde synthèse

La synthèse d'un second exemple de nanoparticules or-silice est ici décrite. Ces particules comprennent deux luminophores, la fluorescéine et le DTPABA-Eu. Le DTPA-BA est un chélate linéaire, son encapsulation au sein des particules permettra d'obtenir une luminescence différente en plus de permettre de tester la stabilité de particules incluant ce type de complexes.

1. Synthèse

a) Préparation des luminophores

200 mg d'acide diéthylénetriamine-pentaacétiquebisanhydride (DTPABA), 0,130 ml d'APTES et 0,065 ml de triéthylamine sont introduits dans 4 ml de DMSO sous agitation vigoureuse. Après 24 heures, 200 mg d'EuCl₃ · 6H₂O est ajouté et le mélange est agité pendant 48 heures.

5 mg de FITC et 0,5 ml d'APTES sont alors ajoutés et placés sous agitation vigoureuse. La solution est homogénéisée à température ambiante pendant 30 minutes.

b) Synthèse des nanoparticules

Le protocole utilisé est similaire à la synthèse en microémulsion inverse pratiquée pour les traceurs classiques sur champ. 36 ml de Triton-X100, 36 ml de n-hexanol et 150 ml de cyclohexane sont placés dans un ballon. Sont ajoutés successivement et dans cet ordre, 9 ml de solution de HAuCl₄ à 16,7 mM, 9 ml de solution de MES à 32,8 mM et 3 ml de solution de NaBH₄ à 412 mM sous agitation vigoureuse.

Après 5 minutes, 0,100 ml de solution contenant la fluorescéine et 1 ml de solution contenant leuropium sont ajoutés à la microémulsion. Sont ajoutés finalement 0,200 ml d'APTES et 1,5 ml de TEOS.

Après 10 minutes une addition finale de 0,800 ml de NH₄OH est effectuée, le système est ensuite laissé sous agitation continue pendant 24 h à température ambiante.

Après 24 h et après 48 h, 190 µl de silane-gluconamide à 50 % dans l'éthanol sont ajoutés à la microémulsion.

24 h après le dernier de ces ajouts, la microémulsion est déstabilisée dans une ampoule à décanter par ajout d'un 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.

c) *Purification*

La solution colloïdale obtenue est placée dans un système de filtration tangentielle VIVAFLOW® à 300 kDa et à une vitesse de 300 ml/min jusqu'à l'obtention d'un taux de purification supérieur à 100 000. La solution récupérée est alors filtrée à 0,2 µm et diluée par 5 dans du DEG (Diéthylène glycol) afin de permettre une meilleure conservation à long terme.

2. *Caractérisation*

Les "smart tracers" créés ont été caractérisé par DLS et TEM. Les nanoparticules présentent une polydispersité faible ($Pdl = 0,071$) et un diamètre de 50,0 nm. La répartition des tailles est présentée Figure 37 et montre un pic fin centré sur 50 nm.

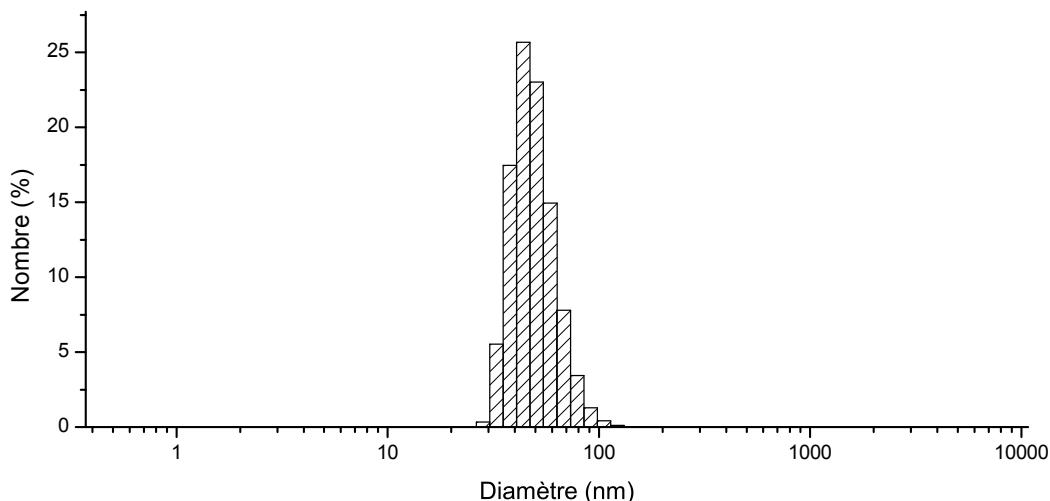


Figure 37. Répartition des tailles de particules cœur d'or - coquille de silice comme smart tracer obtenue par diffusion dynamique de la lumière

L'étude des particules en TEM confirme celle taille d'environ 50 nm et la faible polydispersité des particules. La structure de la particule avec un cœur d'or au centre d'une coquille de silice est confirmée pour cette synthèse comme le montre la Figure 38 sur laquelle on distingue très nettement le cœur d'or en noir au centre entouré par la silice en gris foncé.

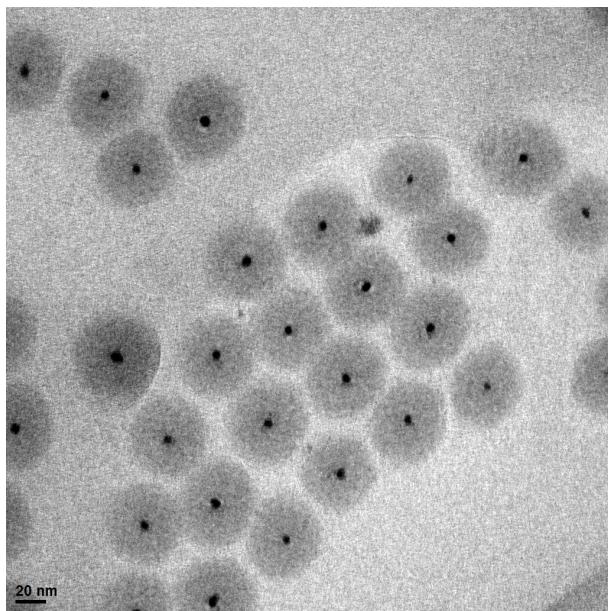


Figure 38. Image TEM des smart tracers

Les nanoparticules possédant des centres émetteurs identiques à ceux utilisés pour la synthèse des nanoparticules traceurs d'eaux d'injection, on obtient ainsi des spectres de luminescence similaires pour ces particules à l'exception du spectre d'excitation du DTPABA-Eu qui est modifié (Figure 39). On estime pour cette synthèse le nombre de fluorescéines par particule autour de 2000.

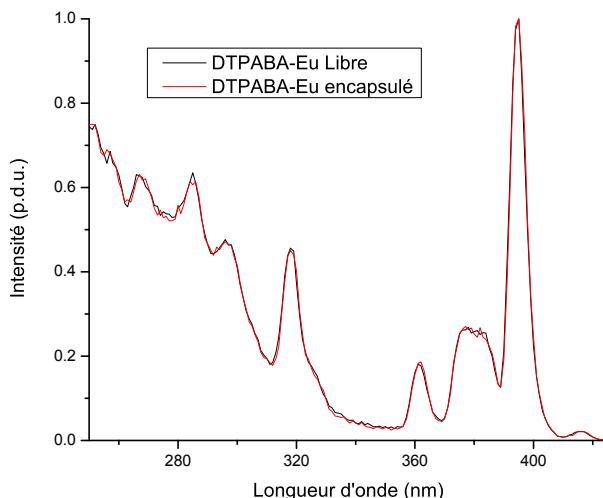


Figure 39. Spectres d'excitations normalisés à 1 à 395 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm du DTPABA-Eu libre et encapsulé dans des particules or-silice.

D. Conclusion partielle

Trois types de traceurs ont été synthétisés. Tout d'abord des traceurs ont été réalisés grâce à la combinaison de terres rares et de chélates dérivés du DOTA. Ces traceurs sont luminescents, et il est possible de modifier à souhait la structure du

chélate afin de faire varier les durées de vie, ainsi que les spectres d'excitation ou d'émission.

Des traceurs nanoparticulaires ont également été développés. Ces traceurs sont constitués d'un cœur d'or d'environ 5 nm, englobé au centre d'une couche de silice d'environ 25 nm, dans laquelle des luminophores tels que DTPBABA-Eu ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$), DOTAGA-Eu ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$) et/ou la fluorescéine ($\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$) sont encapsulés. Ces traceurs possèdent une double luminescence, à la fois organique avec la fluorescéine et inorganique avec les chélates de lanthanides, et peuvent encapsuler de nombreux luminophores différents (rhodamine B, Cyanine 5.5, chélates de lanthanides) sans modification de leur structure, de leur stabilité ou de leur taille.

La surface de ces nanoparticules peut également être modifiée à l'aide de différents silanes afin d'induire une répulsion stérique ou électrostatique entre les particules et ainsi de permettre leur stabilisation dans l'eau ou l'eau salée. La charge de surface des particules peut également être modifiée et réglée finement pour obtenir une charge positive comme négative et ainsi obtenir des interactions spécifiques.

L'ensemble des traceurs synthétisés a ensuite pu être testé pour déterminer si ceux-ci pouvaient répondre au cahier des charges fixé par l'industrie pétrolière. Le chapitre suivant décrit le test utilisé ainsi que les résultats obtenus.

Chapitre 3 : Traceurs géologiques

A. Protocole de test

Pour tester les traceurs, un protocole a été mis au point. Le but est de reproduire au plus proche les conditions d'utilisation réelles de façon à obtenir une simulation réaliste des traceurs selon les conditions fixées par la société Total S.A. Un montage compact et mobile de perméation a été élaboré au laboratoire.

1. *Préparation des solutions*

La solution dans laquelle sont injectés les traceurs est une solution d'eau de mer synthétique à environ 30 g/l de sels réalisée au laboratoire. L'utilisation d'une eau de mer synthétique permet d'étudier le comportement des traceurs dans une eau salée sans être gêné par les nombreux organismes présents dans une eau de mer naturelle. Les différentes concentrations des sels utilisés sont indiquées dans la Table 3. À cette solution est ajouté de l'iodure de potassium (KI) afin d'atteindre une concentration d'environ 1 g/l. Lors de nos tests, le KI agit comme un traceur idéal, traversant la roche sans rétention. Le KI est depuis longtemps connu comme traceur naturel qui a souvent été utilisé lors d'études géologiques dans l'industrie pétrolière.^{92,95} Grâce à sa forte absorption, il est possible de détecter ce produit à très basse concentration et avec précision en réalisant une mesure d'absorption à 254 nm, soit sur l'extrémité rouge de son pic dont le maximum est situé à 226 nm (Figure 40).

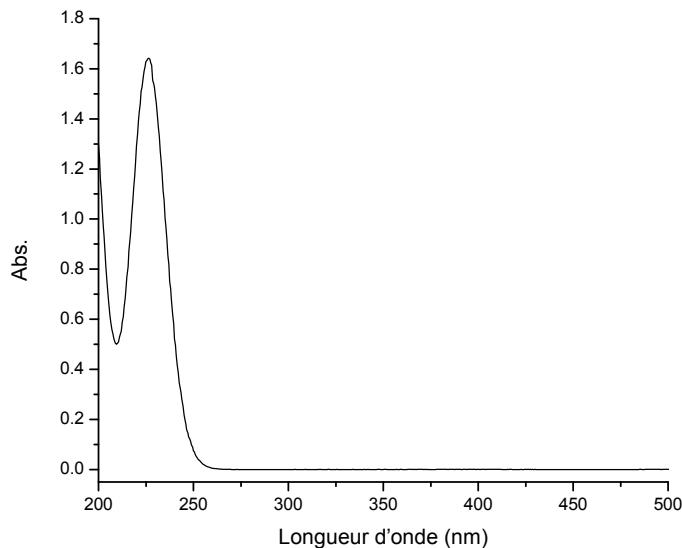


Figure 40. Spectre d'absorption de l'iode de potassium dans l'eau

Ceci nous permet d'obtenir une courbe de perméation et de déperméation[#] de référence pour nos traceurs. Bien que le KI présente une absorption proche de celle du pétrole, celui-ci est utilisé uniquement pour des tests préliminaires sur carotte où les fluides récupérés sont exempts de résidus pétroliers. Celui-ci, utilisé dans nos tests à une concentration d'environ 1 g/l, est également détectable jusqu'à des concentrations inférieures au ppm (partie par million), une bonne précision lors de sa quantification peut ainsi être obtenue.

Une faible concentration des traceurs testés (entre 1 et 10 ppm) est alors ajoutée à la solution d'eau de mer, qui est agitée pendant plusieurs minutes afin d'assurer son homogénéité.

Toutes les solutions sont dégazées et filtrées en une seule opération sur un système Sartorius équipé d'une membrane à $0,22\text{ }\mu\text{m}$ sur verre fritté. Les solutions sont dégazées avant leur passage en carottes pour prévenir la formation de bulles d'air au sein de la roche qui pourraient fausser les différents résultats obtenus.

[#] La perméation correspond à la partie de l'expérience où une solution d'eau de mer contenant un ou plusieurs traceurs est injectée en continu dans la carotte. À l'issu de cette partie, une solution d'eau de mer sans traceurs est injectée pour vérifier si l'élimination du ou des traceurs de la carotte est totale. Cette seconde partie constitue la déperméation.

Sels	Concentration (g/l)
Na ₂ SO ₄	4,16
NaHCO ₃	0,2
CaCl ₂	1,2
MgCl ₂	5,24
KCl	0,8
NaCl	24,8

Table 3. Concentration massique de l'eau de mer synthétique utilisée pour les tests de perméation et déperméation réalisés au laboratoire

2. Préparation des carottes

Les carottes de roches sont enchâssées dans un tube de PVC et scellées à l'aide de résine. Ceci permet le passage du fluide dans son sens longitudinal sans perte par les côtés. Les carottes sont constituées de grès consolidé poreux et sont fournies par la société Total. L'une d'elle est présentée nue Figure 41 et enchâssée Figure 42.



Figure 41. Carotte de roche poreuse utilisée pour les perméations

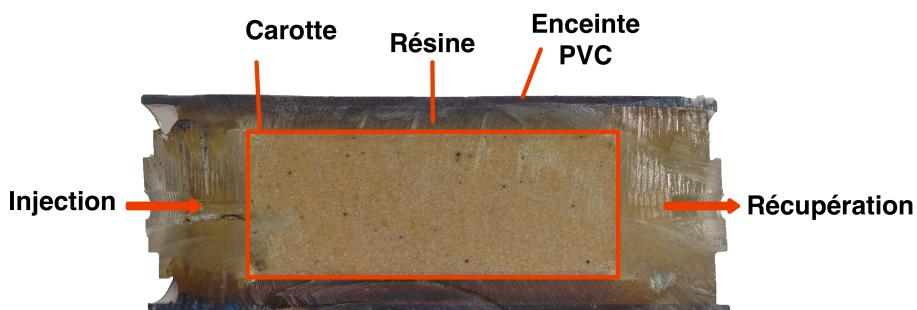


Figure 42. Coupe d'une carotte enchâssée dans un tube de PVC

Les carottes subissent un cycle de préparation afin d'obtenir des carottes remplies d'eau de mer avec une concentration homogène et sans bulle d'air. Les carottes sont tout d'abord vidées et placées sous vide dynamique à l'aide d'une pompe à palettes. Elles sont ensuite remplies d'eau courante puis vidées à nouveau afin d'éliminer les impuretés les plus grossières.

Ce processus est répété deux fois avec de l'eau de mer synthétique, puis la carotte n'est plus vidée et peut être placée sur le banc de perméation. La carotte est alors injectée avec de l'eau de mer synthétique à l'aide d'une pompe Labotron à double seringue à 60 ml/h pour un volume de 500 ml.

3. Test des traceurs

Une fois la carotte équilibrée, la pompe est nettoyée avec 100 ml de la solution à injecter. À l'issue de ce processus, 5 ml sont conservés pour déterminer la référence de la solution de traçage pour les analyses ultérieures.

La carotte est ensuite rebranchée à la pompe, et la solution de traceur(s) est injectée à 60 ml/h pendant 3 h : il s'agit de la perméation. À la suite de cette injection, une nouvelle injection d'eau de mer dans les mêmes conditions est également réalisée pour effectuer la déperméation et étudier une éventuelle accroche des traceurs au sein de la carotte et leur possible désorption de la roche. Durant ce temps, la pression différentielle entre les deux bornes de la carotte est mesurée. Cette valeur est généralement inférieure à 10 mbar mais celle-ci dépend fortement de la porosité de la carotte utilisée pour le test. Seules les variations de pression différentielle sont ici observées. En effet, une augmentation de la pression différentielle indiquerait avec une quasi-certitude une obstruction progressive de la carotte. L'ensemble du montage utilisé pour les expériences de perméation et de déperméation est présenté Figure 43.

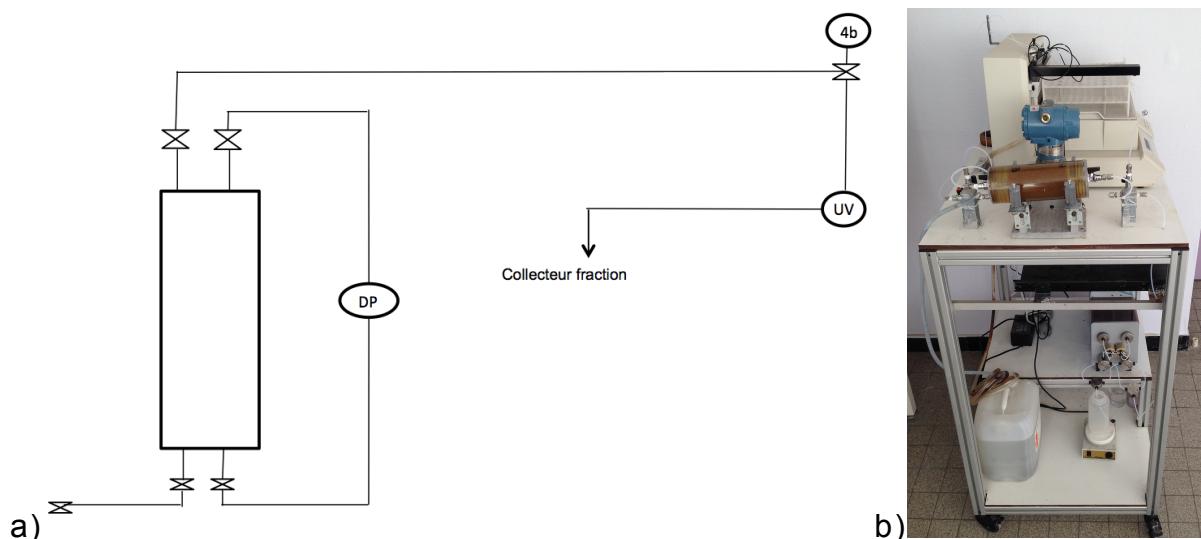


Figure 43. Schéma (a) et photo (b) du montage de test pour l'injection de traceurs, avec DP le capteur de pression différentielle aux bornes de la carotte, UV l'analyseur d'absorption et 4b une sortie annexe.

Durant les étapes de perméation et de déperméation, l'eau recueillie en sortie de carotte est récoltée par un collecteur de fraction par "tranche" de 5 ml. Une fraction de 5 ml de solution d'injection est prélevée avant expérience. Celle-ci sera mesurée au même moment que le reste des échantillons et permettra alors d'établir le 100 % d'intensité relative.

Les échantillons sont analysés pour déterminer les concentrations en KI et en traceur. L'analyse du KI est réalisée à l'aide d'un spectromètre d'absorption Cary 50. L'analyse du traceur est réalisée avec un spectrofluorimètre Cary Eclipse de la société Agilent. Cet appareil est muni pour l'excitation d'une lampe flash couplée à un monochromateur. La détection se fait *via* un monochromateur et un photomultiplicateur. Il s'agit d'un dispositif du laboratoire qui permet une analyse rapide des solutions avec une précision adéquate à la concentration utilisée (> 1 ppm).

B. Traceurs à base de complexes de lanthanides

1. *Tests de perméation*

a) DOTA

De nombreux complexes ont été testés en perméation au laboratoire afin d'évaluer leur comportement et leurs interactions vis-à-vis de la roche lors d'une injection. Le premier test concerne le DOTA-Eu et le DOTA-Gd. Deux perméations ont été réalisées sur deux carottes différentes afin d'étudier l'effet de la terre rare complexée sur la perméation. Les résultats obtenus sont présentés Figure 44.

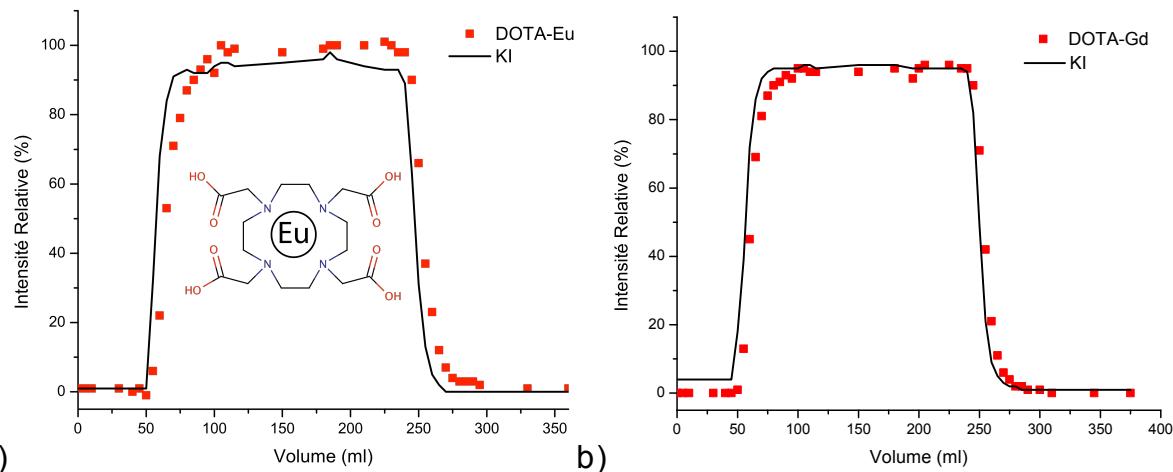


Figure 44. Courbes de perméation et de déperméation des traceurs DOTA-Eu (a) et DOTA-Gd (b) – Pour KI : $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ – Pour DOTA-Eu : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 595 \text{ nm}$ – Pour DOTA-Gd : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 275 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 312 \text{ nm}$

Les courbes de perméation des deux traceurs présentent des profils équivalents à celui du KI et donc du traceur idéal. Dans le cas du traceur DOTA-Eu, Figure 44-a, les valeurs d'intensité relative sont légèrement supérieures à 100%. Ceci peut être dû à une légère sous-estimation de la concentration du traceur dans la solution initiale. Dans le cas du traceur DOTA-Gd, Figure 44-b, le traceur suit parfaitement la courbe du traceur idéal KI.

Cette double expérience permet de vérifier deux points : (i) le DOTA complexant une terre rare se comporte comme un traceur idéal et (ii) il ne semble pas y avoir de différences visibles dans les courbes de perméation et déperméation lors d'un changement de terre rare. La similarité de la qualité de passage d'un même complexe avec différentes terres rares laisse entrevoir une quantité beaucoup plus grande de traceurs pour chaque chélate qui serait un traceur idéal. La plus grande partie des terres rares luminesce dans le visible, la combinaison d'un chélate avec chacune de ces terres rares permettrait alors d'augmenter le nombre de codes ou de pouvoir effectuer des multi-marquages simultanés.

Seules trois terres rares possèdent toutefois des durées de vies de l'ordre de la milliseconde lorsqu'elles sont complexées, Eu, Tb et Gd. Ces trois terres rares restent ainsi plus facilement détectables dans le pétrole et leur différenciation à l'aide de nouveaux complexes serait probablement plus aisée.

b) DOTAGA

Un second complexe, le DOTAGA, a été testé afin de tester l'influence d'un cinquième acide carboxylique sur les résultats de perméation. Les résultats obtenus sont présentés Figure 45.

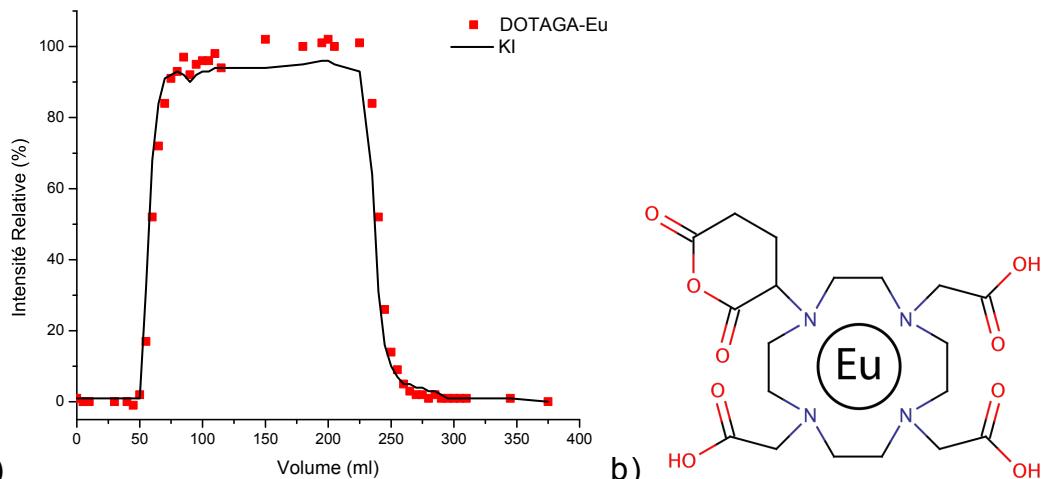


Figure 45. Courbes de perméation et déperméation du traceur DOTAGA-Eu (a) et rappel de la structure du DOTAGA-Eu (b) - Pour KI : $\lambda_{abs} = 254$ nm – Pour DOTAGA-Eu : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395$ nm ; $\lambda_{em} = 595$ nm

Le comportement du DOTAGA-Eu est proche de celui du traceur idéal. Cette courbe de perméation montre avant tout qu'il est possible d'obtenir de nouveaux complexes, dérivés du DOTA, et capables d'une perméation idéale. Les différents complexes d'une même terre rare étant différentiables en luminescence, par l'étude de leur spectre d'excitation ou de leur temps d'émission, ces résultats permettent d'envisager le multi-marquage à l'aide d'une seule terre rare.

c) PCTA

Un test fut également réalisé avec le PCTA-Eu. Bien que celui-ci possède un acide carboxylique de moins que le DOTA, la présence d'un cycle aromatique joue le rôle d'antenne. Cette antenne permet alors une absorption plus grande du complexe 260 et 295 nm (Figure 47) et ainsi une plus grande sensibilité de luminescence. Une sensibilité inférieure à 50 ppt a été obtenue avec ce complexe sans optimisation. Les résultats de la perméation réalisée sont présentés Figure 46.

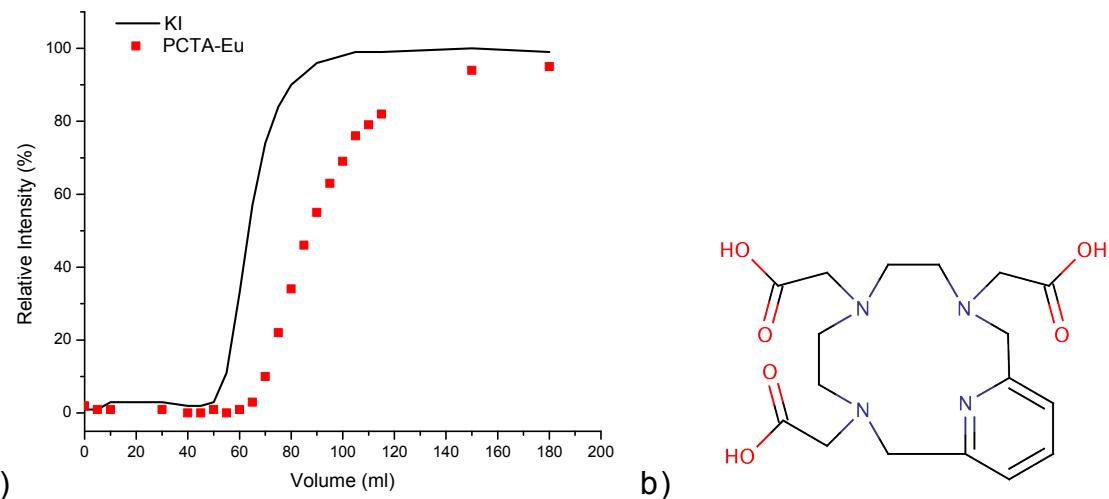


Figure 46. Courbe de perméation du traceur PCTA-Eu (a) et rappel de la structure du PCTA (b) - Pour KI : $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ – Pour DOTA-Eu : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 595 \text{ nm}$

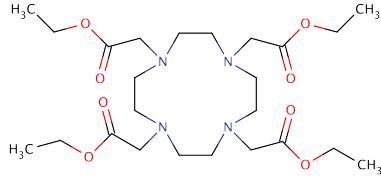
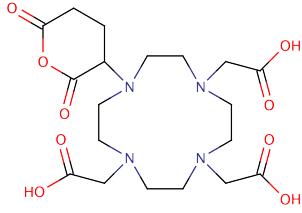
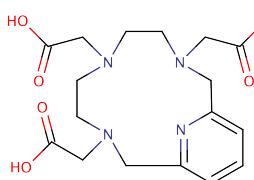
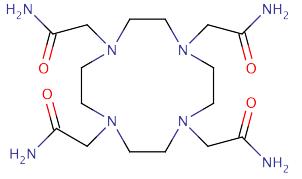
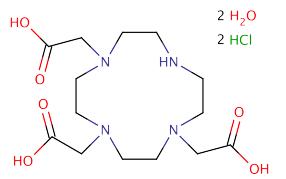
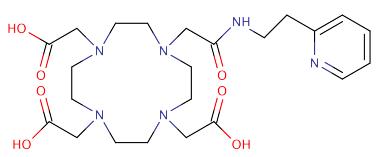
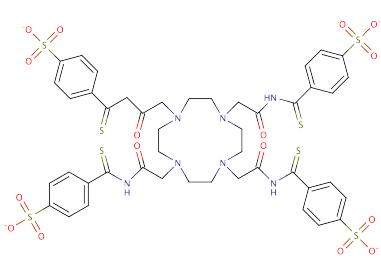
Bien que le PCTA-Eu possède de grandes qualités en tant que luminophore, les tests de perméation révèlent un comportement très éloigné du traceur idéal. Un décalage important est observé entre le traceur idéal (KI) et le PCTA-Eu, ainsi qu'une augmentation du décalage du traceur au cours de la perméation. Ce décalage révèle une adsorption progressive du traceur sur la roche. Cette adsorption est probablement causée par le cycle aromatique présent sur le complexe. Ce complexe ne peut donc pas être utilisé en tant que traceur d'injection.

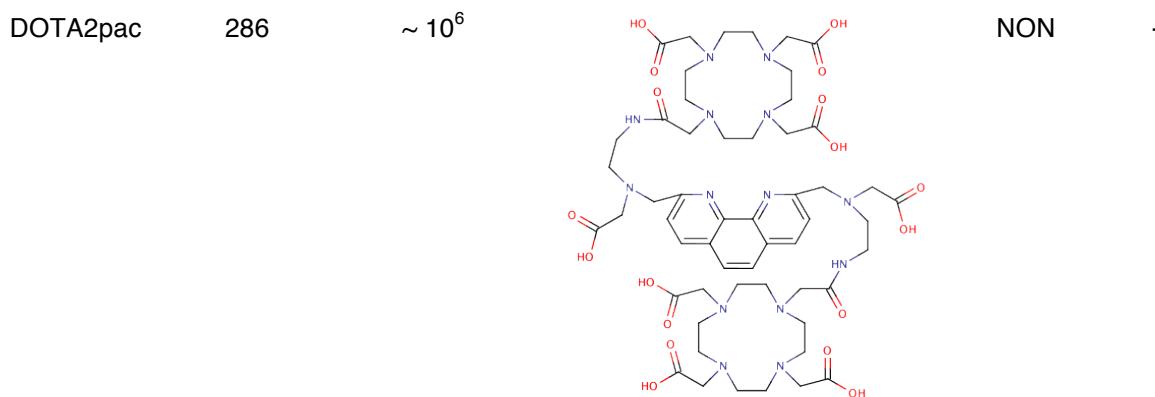
d) Traceurs testés

La Table 4 reprend des chélates étudiés avec l'europium et/ou testés avec leur structure et leur comportement observé.

Table 4. Liste des traceurs testés en perméation

Chélate	Longueur d'onde du maximum d'excitation (nm)	Intensité du maximum d'excitation / Intensité de DOTA-Eu	Structure du chélate	Testé ?	Idéal ?
DOTA	395	1		OUI	OUI

DOTAEt	235	~ 1		OUI	OUI
DOTAGA	225	~ 1		OUI	OUI
PCTA	293	$\sim 10^5$		OUI	NON
DOTAM	234	~ 1		OUI	NON
DO3A	233	~ 0.7		OUI	NON
DOTApyr	240	$\sim 10^3$		NON	-
DOTAMsulf	395	$\sim 10^3$		NON	-



Les spectres d'excitation de tous les complexes présentés ont été réalisés avec un délai de 0,1 ms, $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm (longueur d'onde d'émission de l'euroium dont l'intensité est indépendante de son environnement). Ceux-ci ont été normalisés à 1 sur leur pic le plus intense et sont présentés Figure 47. Des spectres d'excitation uniques sont obtenus pour chacun des chélates, permettant de les différencier.

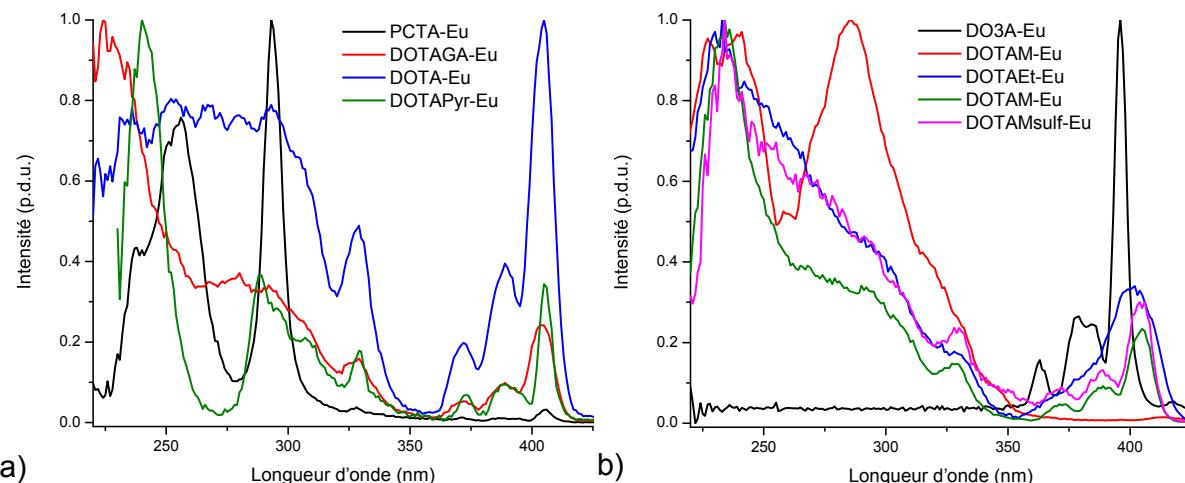


Figure 47. Spectres d'excitation des chélates testés avec l'euroium – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm

Trois des chélates testés ont révélé un comportement de traceur idéal. Leur combinaison avec les trois terres rares les plus facilement détectables (Eu, Tb et Gd) donne alors théoriquement accès à neuf traceurs différentiables (ce chiffre est à comparer aux 8 traceurs possibles dérivés du FBA actuellement utilisés par les industries pétrolières).

De nombreuses modifications de la structure du DOTA restent possibles pour obtenir un plus grand nombre de chélates au comportement idéal. L'amélioration de la détection peut aussi permettre l'usage de nouvelles terres rares qui luminescent plus rapidement (de l'ordre de la μ s) comme le samarium, l'ytterbium, etc. Ceci ouvre

donc la porte à un très grand nombre potentiel de traceurs pouvant être utilisés au sein des puits de pétrole.

Des traceurs comportant une antenne comme le PCTA et le DOTApvr ont été testés en luminescence. Ces tests ont pour but d'utiliser une plus petite quantité de traceurs, ou d'obtenir une plus grande précision lors du traçage. Ceux-ci présentent une très grande sensibilité (de 10^3 à 10^6 fois plus sensibles que le DOTA) mais leur comportement reste éloigné de celui du traceur idéal.

2. Test de perméation en multi-traçage

Un test de perméation regroupant trois complexes en simultané a pu être effectué au centre de recherche de Total à Pau. Ce test comportait plusieurs objectifs :

- Vérifier la possibilité d'une injection et d'une détection simultanée de plusieurs traceurs, à la fois pour permettre de vérifier l'absence d'interactions entre traceurs mais également pour tester les possibilités de codage du signal par injection simultanée de multiples traceurs dans une carotte comportant du pétrole résiduel.
- Déterminer le comportement de trois traceurs en conditions proches du réel.

Le test a pu être effectué sur une carotte de grès comportant de l'argile ainsi que du pétrole brut résiduel avec un S_{orw} de 19 % (S_{orw} = Residual Oil Saturation to Water). Les caractéristiques complètes de la carotte sont présentées Table 5. L'expérience a été réalisée à 85°C et 180 bars et a compris l'injection de 3 volumes poreux (VP, volume total des pores de la carotte = 50 ml) de solution contenant le traceur suivi de l'injection de 5 VP de solution d'eau de mer synthétique. 60 échantillons de 5 ml furent collectés en sortie de carotte et les échantillons ont été analysés par fluorescence en temps résolu avec un délai de 0,1 ms au laboratoire.

Propriétés de la carotte		Valeur
Type		Grès consolidé
Proportion d'argile (%)	5 to 20	
Porosité (%)	20	
Perméabilité (mD)	200 to 300	
Diamètre (cm)	4,9	
Longueur (cm)	15	

Table 5. Propriétés de la carotte de pierre utilisée pour les tests dynamiques en conditions réelles

Trois traceurs ont été utilisés. Le DOTA-Tb, le DOTAGA-Eu et le DOTAEt-Gd ont été injectés simultanément à une concentration de 1 ppm à l'intérieur de la carotte et leur luminescence a été évaluée dans les fractions collectées en sortie.

Figure 48, le DOTA-Tb se comporte clairement comme un traceur idéal en suivant la courbe de passage du traceur KI à la fois lors de la perméation qui a lieu de 0 à 150 ml et lors de la déperméation qui a lieu de 150 à 400 ml, soit 3 VP d'injection de traceurs suivis de 5 VP d'injection d'eau de mer. Son taux de récupération peut également être estimé proche de 100 % comme l'indique la valeur atteinte par le plateau au terme des 3 VP d'injection de perméation et par le retour à une luminescence quasi nulle au terme de la déperméation.

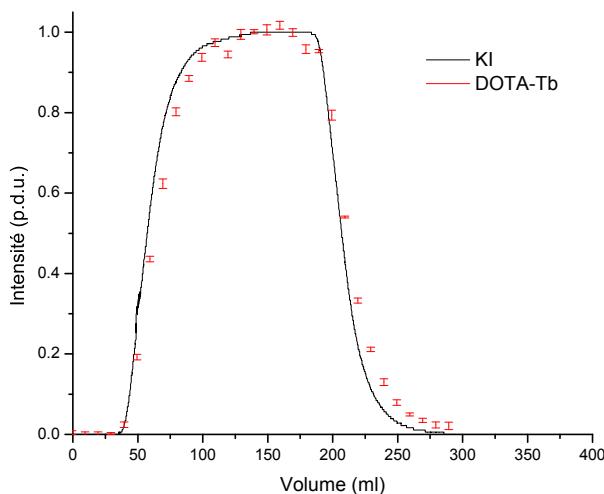


Figure 48. Évolution de l'intensité de luminescence de DOTA-Tb en fonction du volume injecté (rouge) comparée à un traceur idéal, KI (noir) – Pour le KI : $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

À l'inverse et comme on peut le remarquer Figure 49, le DOTAGA-Eu (rouge) interagit clairement avec la roche, contrairement à ce qui avait été observé au laboratoire. Son adsorption à la surface de la roche est indiquée par le délai observé

entre la percée du traceur idéal, KI, et la percée du DOTAGA-Eu. Cette interaction pourrait être expliquée par la présence d'un acide carboxylique (COOH) supplémentaire sur la molécule de DOTAGA. Cependant nous pouvons estimer que l'injection d'un VP de solution d'eau de mer synthétique supplémentaire permettrait d'atteindre un taux de récupération également proche de 100 % comme nous l'indique le retour à une valeur proche de 0 de l'intensité d'émission du traceur au terme des 400 ml injectés. Ces données permettent d'affirmer qu'il n'y a donc pas d'adsorption irréversible à la surface de la roche. De plus, aucun changement de pression différentielle entre l'entrée et la sortie de la carotte n'a pu être détecté.

L'interprétation de la courbe de passage du DOTAEt-Gd est plus complexe. Bien qu'elle ne montre aucun signe de retard vis-à-vis de la courbe de passage du traceur idéal, le taux de récupération du traceur atteint seulement les 95 %. Cette récupération incomplète pourrait être expliquée par une chélation incomplète de l'échantillon testé. Cette chélation incomplète pourrait être due à l'encombrement stérique supplémentaire fourni par les groupements éthyles du DOTAEt. Les conditions particulièrement difficiles rencontrées ne permettraient alors pas la récupération des lanthanides les moins bien complexés.

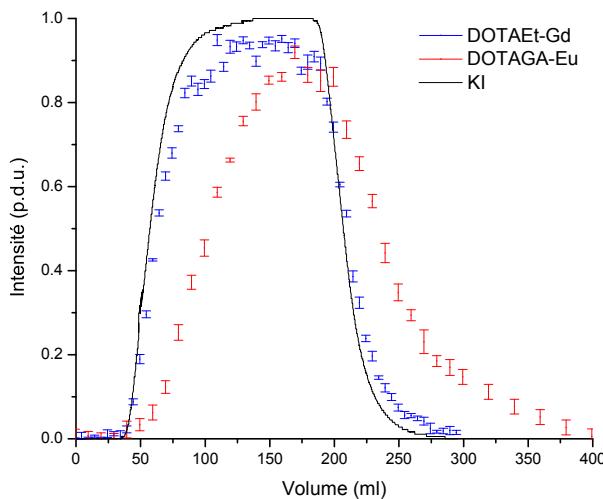


Figure 49. Évolutions des intensités de luminescence de DOTAEt-Gd (bleu) et DOTAGA-Eu (rouge) en fonction du volume injecté comparées à un traceur idéal, KI (noir) – Pour le KI : $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ - Pour DOTAGA-Eu : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$ – Pour DOTAEt-Gd : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 312 \text{ nm}$

3. Tests de vieillissement

La stabilité d'un traceur est une de ses caractéristiques essentielles. En effet, certains luminophores se dégradent à la lumière et présentent ainsi des intensités de

luminescence moindres ou nulles après leur dégradation : il s'agit du photobleaching^{§§}.

La stabilité des traceurs au cours du temps est une caractéristique d'autant plus essentielle pour une application géologique que les traceurs sont exposés à des conditions extrêmes durant des périodes pouvant atteindre plusieurs mois. La stabilité des traceurs au cours du temps et à haute température a donc été mesurée.

Pour ce faire, 50 ml d'une solution à 1 ppm en complexe de terre rare et à 260 g/l de sels (NaCl : 65 %, CaCl₂ : 27 %, MgCl₂ : 8 %) sont placés à température ambiante et à 120°C pendant plusieurs semaines. L'intensité de luminescence des pics caractéristiques des traceurs est mesurée régulièrement afin d'établir une courbe de stabilité de la luminescence du traceur.

Cette expérience a été répétée pour quatre différents traceurs, DOTA-Eu, DOTA-Tb, DOTAGA-Eu et DOTAEt-Eu. Les courbes obtenues réalisées à température ambiante et à 120°C sont présentées Figure 50. L'intensité de luminescence à l'origine est fixée à 100 p.d.u.

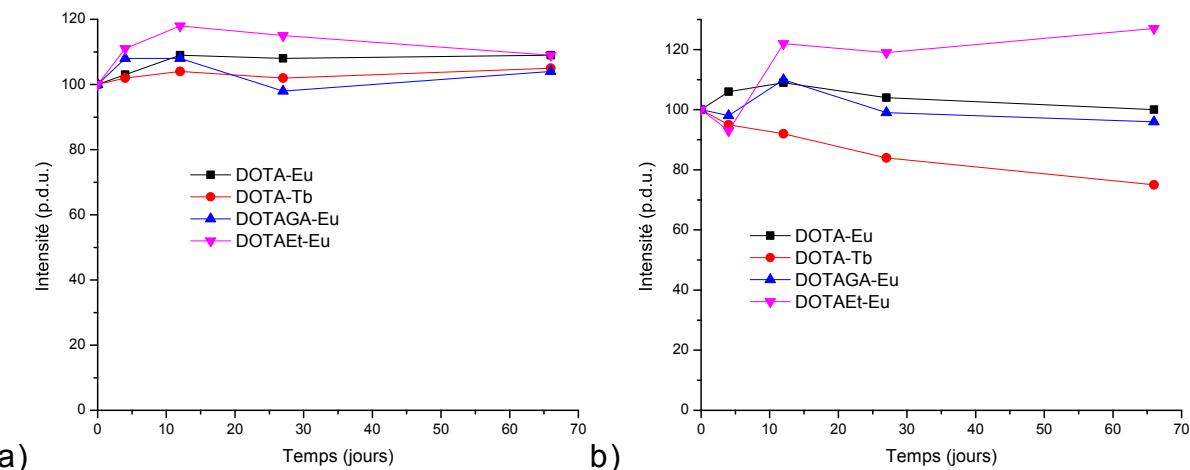


Figure 50. Intensité de fluorescence à la longueur d'onde d'émission maximale de complexes de terres-rares à température ambiante dans de l'eau hyper saline à température ambiante (a) et à 120°C (b) – Pour les chélates europium : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$ - Pour les chélates terbium : Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

Comme il est possible de le voir Figure 50-a, où est représenté le maximum d'émission des complexes pour les pics à 595 pour leuropium et à 545 nm pour le terbium, à température ambiante, aucun des quatre complexes de terres rares ne subit de dégradation. Les spectres d'émission et d'excitation obtenus ne présentent aucun changement dans la forme des pics, signe que les traceurs restent intègres

^{§§} Photoblanchiment

comme le montre la Figure 51.

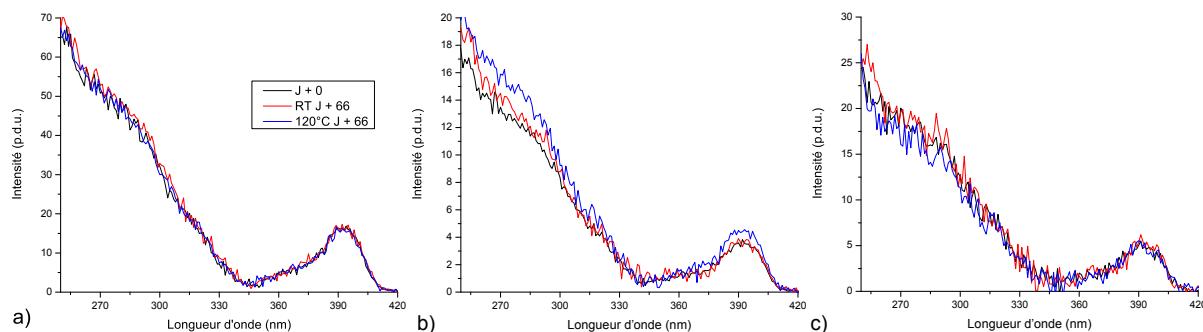


Figure 51. Variations des spectres d'excitation des complexes de a) DOTA-Eu, b) DOTAGA-Eu et c) DOTAEt-Eu dans l'eau de mer à 120°C (bleu) et à température ambiante (rouge) durant 66 jours comparées à leurs valeurs initiales (noir) à - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395$ nm

L'intensité de luminescence reste égale ou supérieure à la valeur d'origine fixée à 100 p.d.u. si l'on considère une incertitude de mesure de 5 %. Figure 50-b, les infimes variations de luminescence observées pour les complexes DOTA-Eu et DOTAGA-Eu indiquent une stabilité y compris à haute température sur deux mois.

L'augmentation de luminescence observée dans le cas de DOTAEt-Eu, dont la valeur en intensité passe de 100 à 120 p.d.u. peut être attribuée à une complexation incomplète lors de la synthèse de cet échantillon. Une meilleure complexation de la terre rare entraîne une augmentation de la luminescence grâce à la protection fournie par le complexe. On remarque notamment que la luminescence semble rapidement atteindre un plateau à 120 p.d.u. après 10 jours avant de se stabiliser. Cette forte augmentation dans les premiers jours suivie de la stabilisation de la luminescence semble confirmer l'hypothèse d'une complexation incomplète.

Enfin, dans le cas de DOTA-Tb une lente baisse de luminescence de près de 25 % est observée. Dans les conditions purement aqueuses et salines utilisées pour ce test, la chute de luminescence pourrait être expliquée par une oxydation lente de Tb^{3+} en Tb^{4+} qui n'est pas luminescent. Il est cependant peu probable que cette oxydation et donc cette dérive puissent se produire lors d'une utilisation sur champ pétrolier où le milieu est notablement plus réducteur.^{34,50,51}

Les spectres complets d'émission de luminescence pour trois de ces traceurs (DOTA-Eu, DOTAGA-Eu et DOTAEt-Eu) présentés Figure 52 ne montrent également aucune modification dans la forme des spectres et dans les ratios présents entre les différents pics de luminescence de l'europtium excepté dans le cas du DOTAEt-Eu où on observe une légère augmentation du ratio d'intensité entre les pics à 595 et

615 nm après 66 jours à 120°C (en bleu clair). Cette augmentation dénote un changement d'environnement de l'europtium qui pourrait venir confirmer l'hypothèse d'une légère modification de la complexation de la terre rare au sein de ce complexe. Ceci démontre toutefois la stabilité de ces complexes en milieu hyper salin face à la transmétallation à haute température.

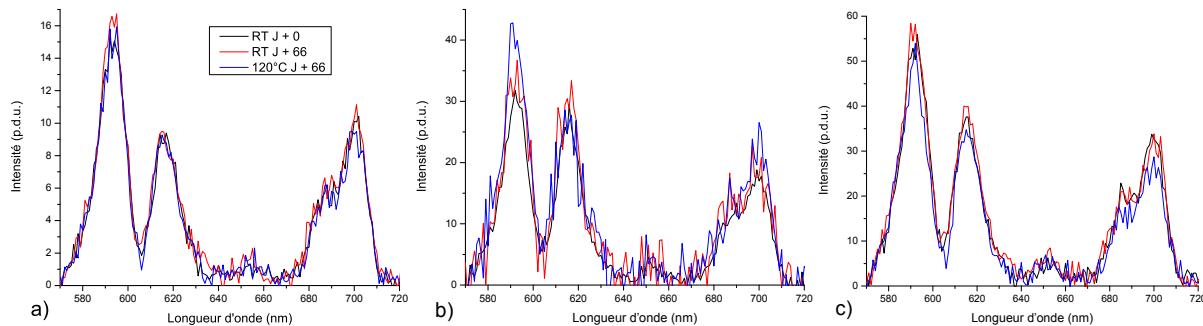


Figure 52. Variations de luminescence des complexes a) DOTA-Eu, b) DOTAET-Eu et c) DOTAGA-Eu dans l'eau de mer à 120°C (bleu) et à température ambiante (rouge) durant 66 jours comparées à leurs valeurs initiales (noir) - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395$ nm

Les différents traceurs étudiés présentent donc une très bonne stabilité dans les conditions étudiées, que ce soit face à une eau fortement saline ou face à la température. Ils constituent donc à ce jour de bons candidats pour une utilisation en conditions réelles au sein d'un puits de production de pétrole. De plus cette stabilité peut également être utilisée dans le cadre d'une application qui nécessiterait aussi une forte tenue en température et/ou en milieu fortement salin.

4. Tests de partitionnement

Les eaux de production constituent des milieux particulièrement complexes. Cependant, au cours de la durée de vie d'un traceur, celui-ci est amené à entrer en contact avec la phase organique produite par le puits. Il est essentiel que le traceur idéal ne présente pas d'affinité particulière avec cette phase organique afin d'éviter de fausser les concentrations tracées. Dans le cas où un traceur posséderait une affinité avec la phase organique, une partie de ce traceur serait amenée à être transférée vers cette phase organique, diminuant alors d'autant la concentration dans la phase aqueuse, ce qui conduirait à une détection moins forte de la concentration du traceur ou à un décalage de son passage. Des tests, appelés tests statiques et visant à mesurer l'affinité des traceurs pour la phase aqueuse par rapport à la phase organique, ont été réalisés pour tester les différents traceurs complexes.

Pour ces tests, trois solutions de complexes (DOTA-Eu, DOTAEt-Eu et DOTAGA-Eu) ont été diluées dans une solution composée à 70 % d'eau de production et à 30 % de pétrole brut provenant du champ pétrolifère de Lagrave. Les échantillons ont été agités pendant 5 minutes toutes les 6 heures à température ambiante et les spectres de luminescence de la phase aqueuse ont été régulièrement enregistrés. Comme on peut le voir Figure 53, il ne semble pas y avoir de changement d'intensité, de forme ou de ratios de pics pour les complexes DOTA-Eu et DOTAGA-Eu. Les différences visibles peuvent être attribuées au bruit inhérent à la détection et à l'incertitude de la mesure et ne semblent pas indiquer de changements dans la composition de la phase aqueuse. Pour le DOTAEt-Eu, un léger changement de forme de spectre peut être observé. En effet les pics d'émission de l'europtium à 595 et 700 nm ne semblent pas subir de changements, cependant il est possible d'observer une diminution du pic à 615 nm. Ceci peut alors indiquer soit un changement d'environnement de la terre rare, c'est-à-dire un changement de molécule dans sa première sphère de coordination, un changement de sa complexation ou de sa position au sein du complexe. Cependant l'absence de modification de l'intensité pour les trois complexes à 595 nm et à 700 nm montre que la concentration des trois traceurs au sein de la phase aqueuse est inchangée et ainsi que ces traceurs ne présentent pas de caractère partitionnant.

Les résultats présentés font état des changements après seulement 24 h, aucun changement supplémentaire n'a pu être observé sur une période de plus d'un mois.

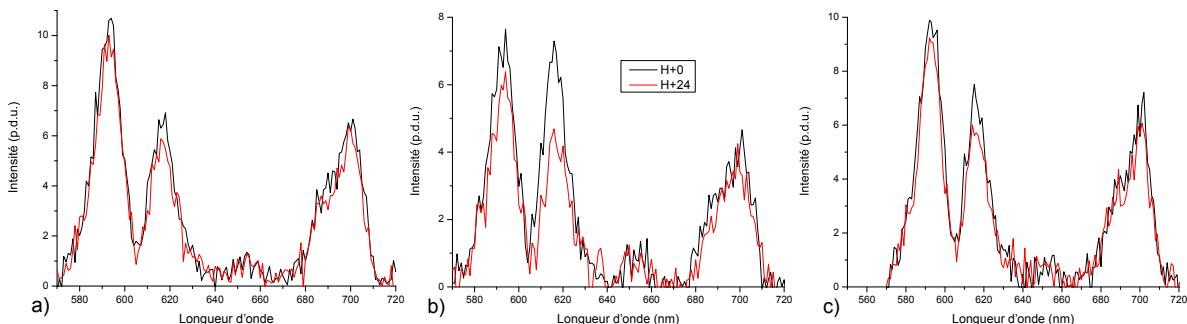


Figure 53. Variations des spectres de luminescence pour les chélates a) DOTA-Eu, b) DOTAEt-Eu et c) DOTAGA-Eu dans un mélange eau/pétrole 70/30 sur une période de 24h. Les échantillons après 24h (en rouge) sont comparés à leurs références (en noir) - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 395$ nm

5. Détection à haute dilution

En tant que traceurs géologiques, les traceurs développés nécessitent de

pouvoir être détectés à très haute dilution, ceci est notamment dû aux problèmes pouvant être liés au coût évoqués précédemment. Une détection de l'ordre du ppb ou inférieure au ppb est alors nécessaire. Pour permettre aux opérations de traçage sur puits d'être financièrement abordables, la quantité de traceurs injectés doit rester minimale. La meilleure technique permettant de diminuer la quantité de traceurs injectés est d'abaisser la limite de détection dudit traceur. Comme cela a déjà été évoqué au premier chapitre, la luminescence permet une détection simple et avec une grande sensibilité.

Une amélioration de la détection peut être effectuée de plusieurs manières, soit par l'amélioration du système de détection en travaillant sur le système optique global, soit sur l'amélioration de la brillance des traceurs chimiques et sur l'amélioration de leur efficacité en luminescence.

Cette partie est axée sur la description du système optique de détection mis en place et sur l'amélioration du protocole qui lui y est associé de façon à permettre dans le cas de notre application, une détection au dixième de ppb.

a) Montage expérimental

Afin d'assurer une détection la plus basse possible, un montage d'analyse a été aménagé à partir d'une excitation réalisée par laser. Pour cela, nous avons utilisé un laser pulsé Nd:YAG (Yttrium Aluminium Garnet) triplé émettant à 355 nm (durée de pulse de 10 ns, puissance moyenne de 50 mW). Afin d'optimiser ce montage, nous avons utilisé un traceur d'ores et déjà connu au laboratoire, le DOTA-Tb dont la représentation est donnée Figure 54.

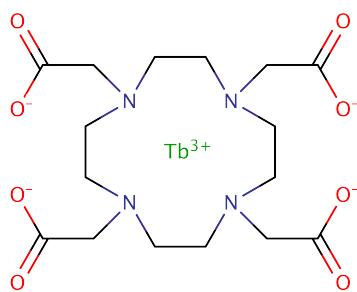


Figure 54. Structure du complexe DOTA-Tb

Ce laser permet une bonne excitation du traceur DOTA-Tb utilisé pour les tests comme le montrent les spectres d'émission et d'excitation du complexe DOTA-Tb présentés Figure 55.

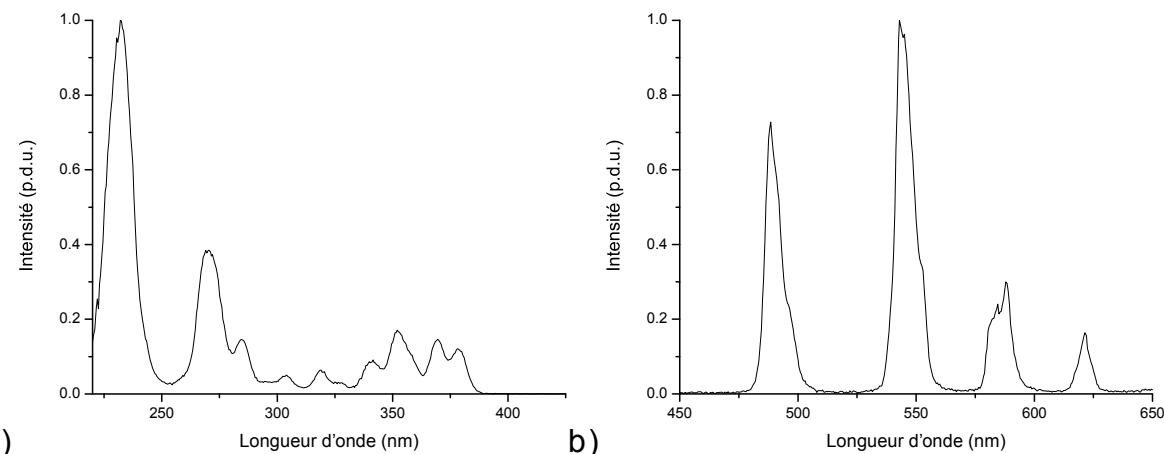


Figure 55. Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) du complexe DOTAGA-Tb (acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotetrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triyl)triacétique) - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

Les études ont été réalisées sur des fréquences de répétition de pulse de 500 Hz, cette fréquence permet en effet l'étude de l'émission des traceurs jusqu'à 2 ms. Aux concentrations étudiées (< 10 ppb) et à 2 ms, on considère que la luminescence du terbium est totalement éteinte ou que celle-ci est alors très largement inférieure au bruit de fond de l'appareillage. Les photons ont été collectés et accumulés sur chaque intervalle d'une microseconde à l'aide d'un dispositif modulable de la société Photon Technology International (PTI) et un PM (Photomultiplicateur) de la société Hamamatsu. Pour éviter les effets liés au pulse d'excitation ayant lieu à $t_0 + 100 \mu\text{s}$, les analyses ont été réalisées sur des temps compris entre $t_0 + 200 \mu\text{s}$ et $t_0 + 2000 \mu\text{s}$.

Le dispositif global comprend le laser pulsé, servant à exciter l'échantillon contenu dans une cuvette, et un ensemble monochromateur / photomultiplicateur pour la collecte des photons. Les déclenchements du laser et du détecteur sont synchronisés à l'aide d'un circuit électrique externe contrôlé par ordinateur. Un schéma du montage est présenté Figure 56.

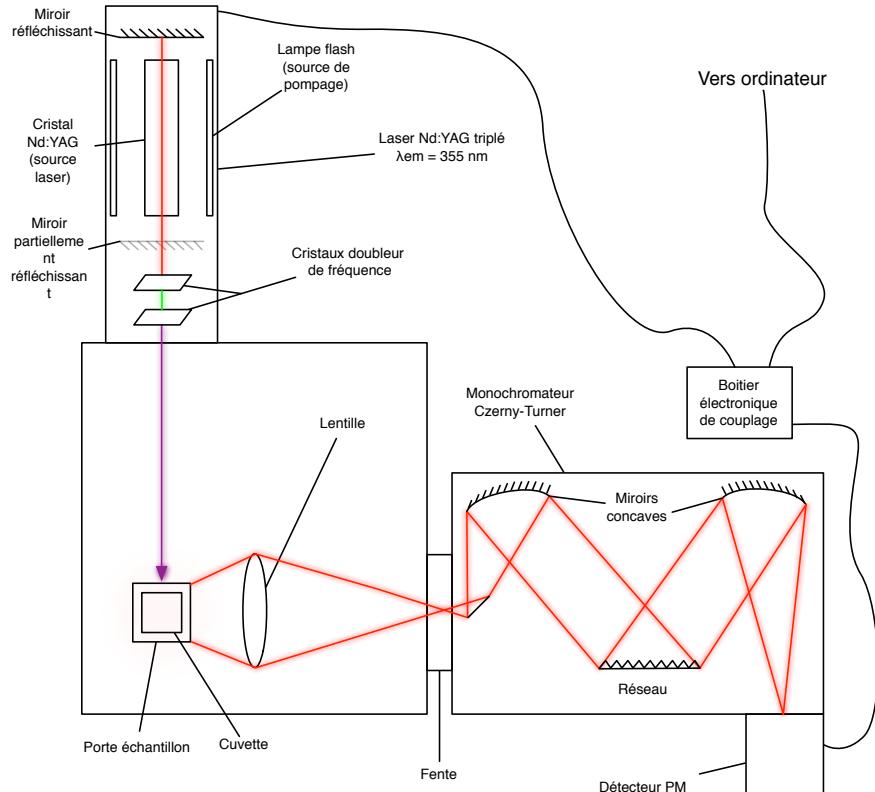


Figure 56. Schéma du dispositif de détection des traceurs à très haute dilution

b) Étude du bruit

Le bruit inhérent à l'appareil et aux composants électroniques a été étudié et est conforme aux attentes. En effet, le bruit est associé aux variations statistiques du nombre de photons incidents détectés, qui prend la forme d'une distribution de Poisson, et est proportionnel à la racine carrée du flux de photons incidents.

(i) Partie expérimentale

2 ml d'eau sont placés dans une cuvette en quartz de 1 cm de chemin optique. Un laser Nd:YAG à 355 nm constitue la source d'excitation. Le signal est enregistré à 545 nm entre $t_0 + 200 \mu\text{s}$ et $t_0 + 400 \mu\text{s}$ et le nombre d'accumulations est réglé entre 250 000 et 8 000 000. Les spectres obtenus sont regroupés Figure 57.

(ii) Résultats

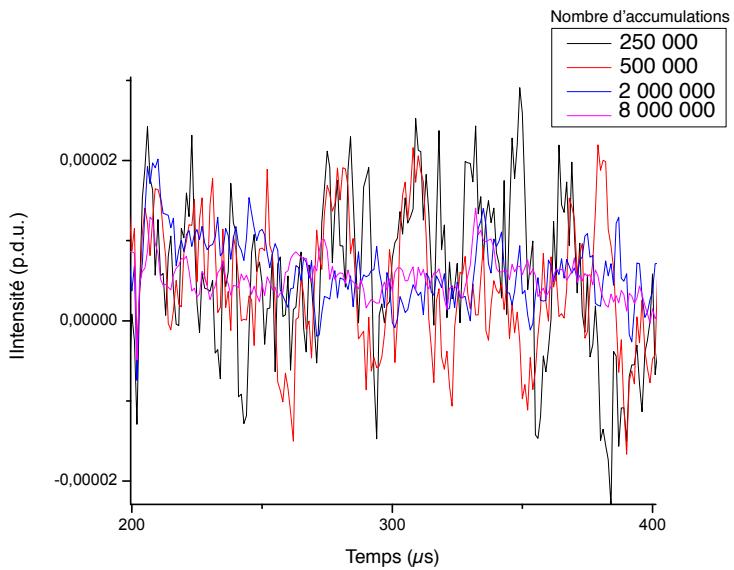


Figure 57. Signal du bruit de l'eau dans une cuvette quartz en fonction du nombre d'accumulations – Délai : 0,2 ms, Gate Time : 0,2 ms, Fréquence : 100 Hz

Un bruit de l'ordre de 10^{-5} p.d.u. pour 2 millions d'accumulations et de $0,5 \cdot 10^{-5}$ p.d.u. pour 8 millions d'accumulations est obtenu. Ces résultats montrent bien l'effet de réduction du bruit en fonction du nombre d'accumulations. Il est ainsi possible d'extrapoler ces résultats à l'analyse d'échantillons pour montrer que l'augmentation du nombre d'accumulations permet également l'augmentation rapide du rapport signal/bruit via un montage simple.

c) Détection des traceurs

Les traceurs ont pu être analysés sur l'appareillage avec un nombre d'accumulations de 2 millions. Ce nombre d'accumulations a permis d'obtenir un rapport signal/bruit optimal pour un temps d'analyse raisonnable. Des échantillons à 1 ppb et à 0,5 ppb de DOTA-Tb ont été analysés via ce protocole. Une fois les accumulations réalisées, le signal est intégré entre $t_0 + 200 \mu\text{s}$ et $t_0 + 2000 \mu\text{s}$, cette intégration permet une meilleure approche visuelle des résultats. À cette courbe est soustraite la valeur intégrée du bruit entre les mêmes bornes et obtenue dans les mêmes conditions d'analyse. Les courbes de détection alors obtenues sont présentées Figure 58.

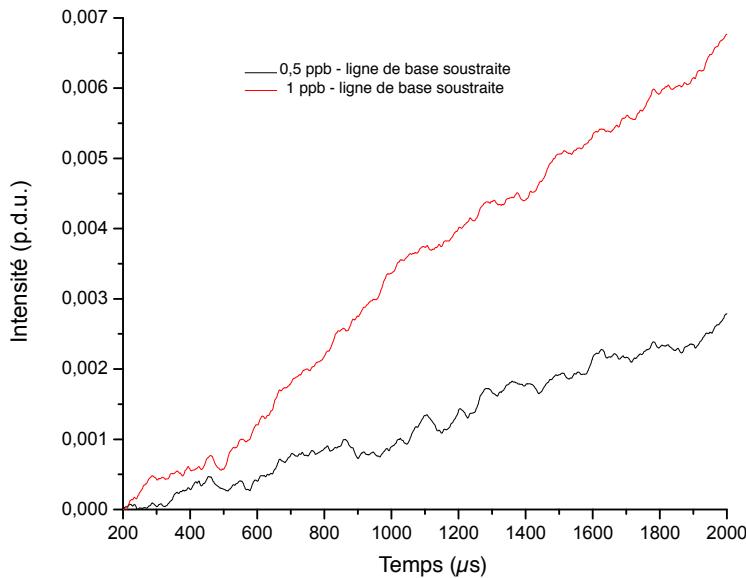


Figure 58. Signaux intégrés du traceur DOTA-Tb à 0,5 (noir) et 1 ppb (rouge) dans l'eau - Délai 0,1 ms ;
 $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

Une très nette augmentation des deux signaux présents est observée, ces augmentations correspondent à des concentrations en traceur de 0,5 (en noir) et de 1 ppb (en rouge). Une valeur intégrée finale au terme des $2000 \mu\text{s}$ proche de 0,007 pour le traceur à 1 ppb et de 0,003 pour 0,5 ppb est obtenue. Du fait de la soustraction du bruit au signal, cette augmentation est la résultante directe du signal émis par les complexes de DOTA-Tb présents au sein de l'échantillon. Ceci montre alors qu'il est possible de détecter des sondes chélate de terbium à des concentrations inférieures au ppb dans des conditions expérimentales qui restent raisonnables (temps d'analyse inférieur à 15 minutes, appareillage commercial, laser faible puissance), en particulier sans utilisation de détecteurs spécifiques "bas bruits". La quantification reste néanmoins compliquée de par le mauvais rapport S/N.

La soustraction d'un échantillon de référence comme l'eau peut poser problème dans le cas de milieux complexes comme les eaux de production des champs pétrolifères, cette référence pouvant fortement varier. En lieu et place d'une référence externe comme l'eau, il est possible d'utiliser une référence interne en étudiant l'évolution du ratio de signal entre la longueur d'onde d'émission du traceur et une longueur d'onde où son absence d'émission est connue. Le traceur DOTA-Tb a ainsi pu être testé à deux longueurs d'onde, sa longueur d'onde d'émission principale (545 nm) et une longueur d'onde située entre deux pics d'émission et où le signal d'émission du traceur est nul comme cela est visible (570 nm)(Figure 55). La

courbe résultante du bruit n'est alors pas soustraite de ces données. Les courbes intégrées obtenues sont présentées Figure 59.

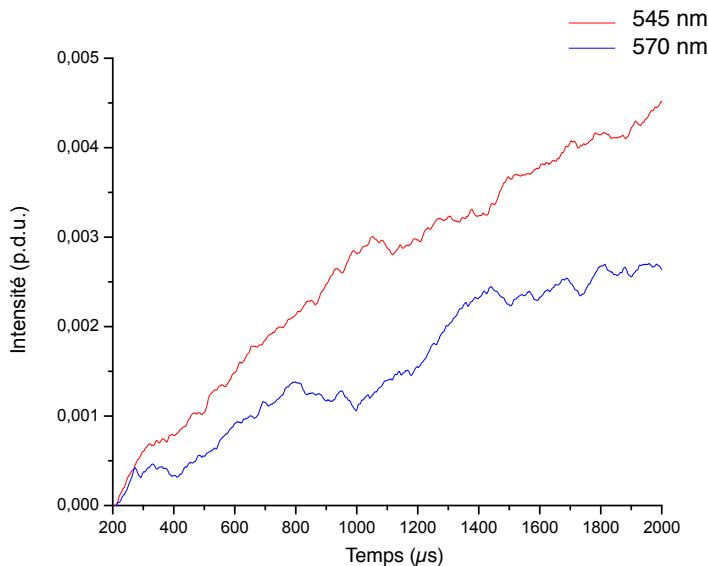


Figure 59. Signaux intégrés du traceur DOTA-Tb à 545 nm (rouge) et à 570 nm (bleu) - Délai 0,1 ms ; $\lambda_{exc} = 355$ nm

Un signal plus fort est observé pour le pic d'émission du terbium à 545 nm (en rouge) que pour l'émission à 570 nm (en bleu). Bien que le signal à 570 nm présente une valeur d'intégration importante à 2000μ s, celle-ci peut être due à la luminescence des deux pics voisins du terbium et à l'ouverture large des fentes d'émission utilisées.

Une nette divergence entre le signal à 545 et le signal à 570 nm apparaît cependant. Cette divergence et donc l'écart entre les valeurs à ces deux longueurs, résultent de la présence des traceurs. Ces résultats montrent qu'il est ainsi possible d'extraire le signal de luminescence du traceur du bruit de fond résultant de l'appareillage ou du milieu pour procéder à sa détection et sa quantification tout en utilisant une référence interne.

d) Améliorations possibles

Il est possible de détecter les traceurs complexes de terbium à des concentrations inférieures au ppb et ceci avec précision. Cependant ces analyses peuvent encore être améliorées pour optimiser le temps de détection ou la précision de la détection. Dans le but d'améliorer le système de détection, plusieurs solutions sont envisageables.

Le remplacement du détecteur utilisé par un détecteur plus sensible car possédant soit un bruit intrinsèque peu élevé soit refroidi, permettrait de diminuer le bruit généré et donc d'augmenter plus fortement le ratio signal sur bruit. Il serait ainsi possible d'atteindre ou plus rapidement une détection inférieure à 0,1 ppb. Le système que nous avons utilisé, est un spectromètre commercial de laboratoire peu optimisé.***

De même, le laser utilisé est relativement peu puissant (50 mW), l'augmentation de sa puissance permettrait d'augmenter le signal de luminescence émis par les traceurs jusqu'à une certaine limite atteinte lors de la saturation de l'ensemble des luminophores présents en solution. L'ajustement de la longueur d'onde ou l'utilisation de lasers accordables comme les lasers à colorants permettrait également d'optimiser la longueur d'onde d'excitation et ainsi d'obtenir un meilleur rendement de luminescence. Il serait également possible de diminuer la fréquence du laser pour permettre une détection plus lointaine dans le temps ce qui permettrait à la luminescence résiduelle étrangère aux traceurs de s'éteindre complètement.

Enfin, le dispositif optique global composé des fibres, réseaux, filtres et porte-échantillons peut également être amélioré pour un gain substantiel de signal. Par exemple, le raccourcissement des chemins optiques peut améliorer significativement la qualité de signal. L'utilisation de fibres optiques performantes est une autre alternative permettant l'amélioration des conditions de collecte ou d'excitation de l'échantillon. Toutes ces modifications devront cependant prendre en compte leur utilisation dans un environnement de travail complexe (plateforme pétrolière, navire, etc.). Ces modifications ne devront pas alors gêner l'utilisation de l'appareillage dans des conditions pouvant inclure des vibrations, des changements d'orientation, une température fluctuante ou la présence de poussière.

6. Conclusion partielle

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser des chélates de lanthanide comme traceurs géologiques qui soient à la fois performants et abordables. Ces traceurs sont dérivés du DOTA, le chélatant, et d'un lanthanide fluorescent. Certains

*** La présence d'un monochromateur et d'un PM non refroidi ne permet pas d'obtenir des conditions idéales pour la détection.

des traceurs testés (DOTA-Ln, DOTAEt-Ln) possèdent un comportement totalement passif lors des tests en carotte, d'autres (DOTAGA-Ln) présentent une interaction avec leur environnement.

L'utilisation du temps résolu nous permet également de diminuer très fortement la limite de détection des différents complexes testés et de continuer à utiliser ces traceurs dans des milieux aussi complexes que le pétrole qui présentent pourtant une très forte luminescence intrinsèque. Les propriétés luminescentes particulières des différents chélates (spectre d'émission, d'excitation et durée de vie spécifique) permettent une détection spécifique à basse concentration ce qui permet de diminuer les coûts d'utilisation par une baisse du coût d'analyse.

Les différents tests réalisés et notamment le test sur carotte réalisé dans les laboratoires de Total nous montrent que les complexes de lanthanides dérivés du DOTA constituent une famille de traceurs particulièrement intéressante avec de nombreuses perspectives d'emploi (traceurs passifs comme interactifs). La dernière étape pour la validation totale des traceurs est l'injection de ceux-ci au sein d'un puits de pétrole pour pouvoir les tester en conditions réelles. De ce test dépendrait leur utilisation régulière à plus grande échelle.

Enfin, la modification des complexes pourrait permettre d'affiner les interactions avec la roche et/ou le pétrole afin d'obtenir des effets partitionnats qui permettraient le dosage des quantités d'huile restantes au sein des différentes formations géologiques étudiées.

L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'un brevet¹¹⁸ déposé avec la société Total sur l'utilisation de tels complexes comme traceurs géologiques intitulé "Traceurs fluorescents pour le marquage d'eaux d'injection de champs pétroliers" qui est présenté en Annexe B.

C. Traceurs nanoparticulaires

1. Expériences à haute concentration

Les particules or-silice contenant des complexes de terbium et de la fluorescéine synthétisées ont tout d'abord été testées à haute concentration (100 ppm) via le protocole en carotte décrit précédemment.

Chaque fraction collectée de 5 ml en sortie de carotte est analysée. La luminescence à temps résolu est enregistrée avec $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm et $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm, correspondant aux pics d'absorption et d'émission de l'europium. Pour la FITC, la luminescence est enregistrée avec $\lambda_{\text{exc}} = 495$ nm et $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm. Cette analyse donne des résultats en tout point similaires ; cette seconde analyse sert à déterminer la concentration en traceurs nanoparticulaires. L'ensemble des données d'intensité de luminescence rapporté à la luminescence de la solution injectée est reporté dans un graphique tracé en fonction du volume injecté.

Les courbes de perméation ainsi obtenues sont présentées Figure 60.

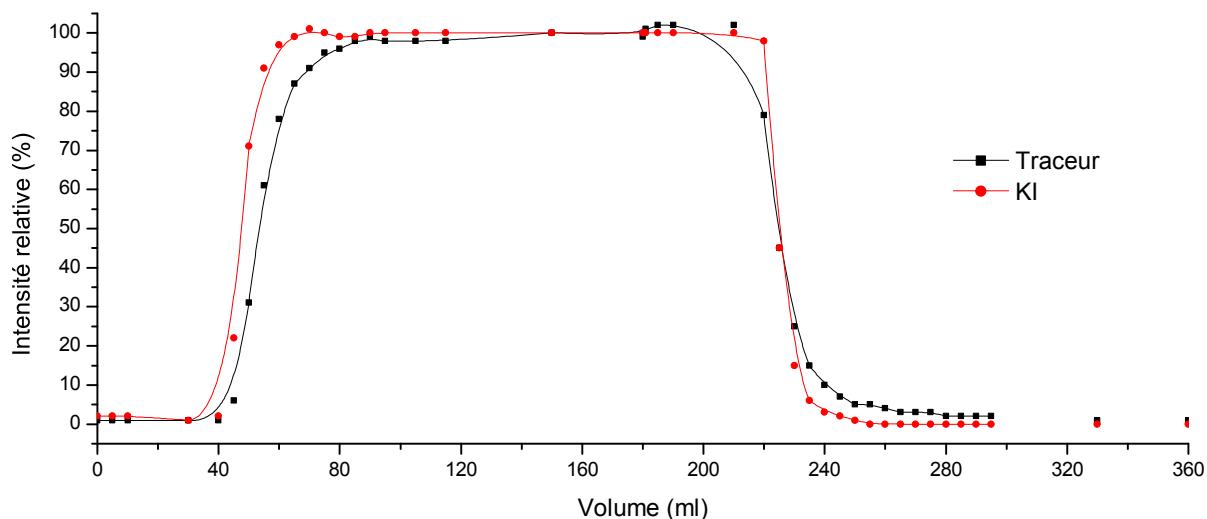


Figure 60. Résultat de perméation et déperméation de particules Au@SiO_x contenant du DOTA-Eu et de la fluorescéine, fonctionnalisée Si-12/Si-20 (gluconamide/acide carboxylique) à haute concentration (en noir) comparés au traceur idéal (en rouge) – Pour le KI : $\lambda_{\text{abs}} = 254$ nm – Pour le traceur : délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm ; $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm

Sur les courbes de perméation présentées, les nanoparticules testées présentent un comportement très proche du traceur idéal. En effet, l'intensité relative de luminescence atteint 100 % de la valeur initiale et redescend à une valeur proche de 0 % à l'issue de la déperméation, ce qui montre que l'ensemble des traceurs passe à travers la carotte et qu'il n'y a pas de rétention irréversible de nos nanoparticules.

La courbe du traceur présente cependant un léger retard par rapport à la courbe idéale avec un décalage de quelques minutes. Ce retard ne s'accumulant pas au fur et à mesure de la perméation et étant absent de la déperméation, cela nous permet d'affirmer que la solution de particules injectées présente une majorité de traceurs au comportement idéal et une minorité de particules comportant toujours

une légère interaction avec la roche.

2. Expériences à haute dilution

L'utilisation des traceurs s'effectuant à haute dilution et pour confirmer les résultats précédemment obtenus, le traceur est dilué d'un facteur 1 000 (traceurs alors à une concentration de 100 ppb) pour tester à la fois les limites de détection du système lors d'une perméation et le comportement du traceur une fois fortement dilué dans une eau de mer synthétique. Les courbes de perméation obtenues sont présentées Figure 61, les conditions d'analyses sont les mêmes que pour les résultats à haute concentration, seuls les résultats de l'europium sont présentés, les résultats de la fluorescéine étant similaires.

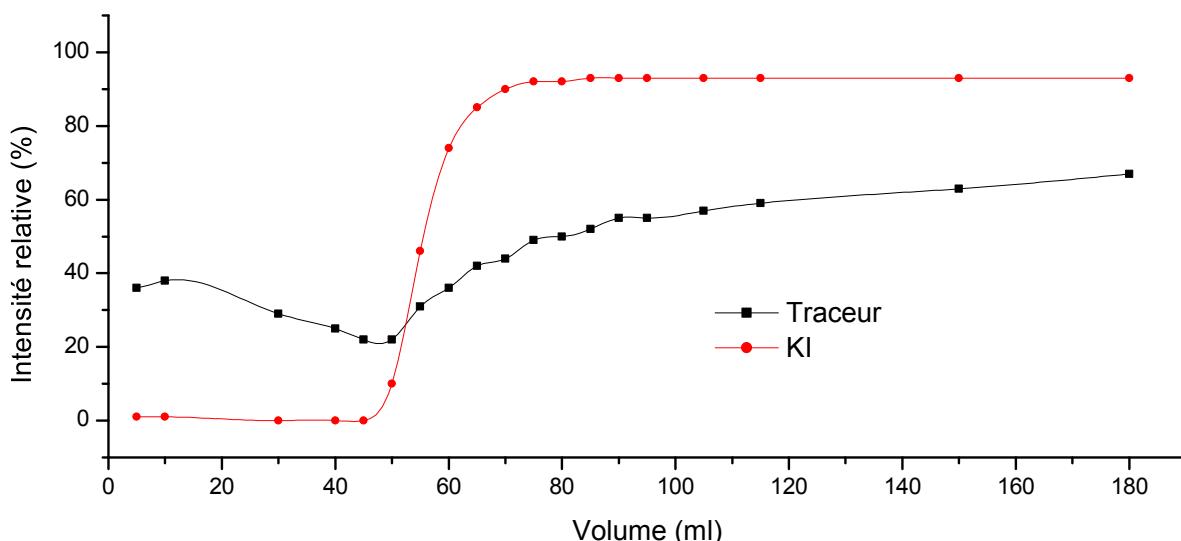


Figure 61. Résultat de perméation de particules Au@SiO_x contenant du DOTA-Eu et de la fluorescéine à haute dilution (en noir) comparés au traceur idéal (en rouge) – Pour le KI : $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ – Pour le traceur : délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$

Une très grande différence de comportement est observée. L'intensité relative de départ élevée atteint une valeur proche de 40 %. Ceci peut être expliqué par la dégradation des nanoparticules dans la solution de référence lorsqu'elles sont placées à haute dilution. La solution de référence étant utilisée en fin d'expérience pour déterminer le 100 %, cela pourrait expliquer les fortes valeurs obtenues dès le début de l'expérience. Cette dégradation des particules, caractérisée par la dissolution de la couche externe de silice, correspondant à la couche protectrice des particules, puis des couches internes entraîne la libération des luminophores et éventuellement leur dégradation, ceci a pour effet de diminuer l'intensité de

luminescence de référence et ainsi d'augmenter l'intensité de luminescence relative de l'échantillon de départ.^{119,120}

Dans un second temps, la courbe de perméation des traceurs nanoparticulaires ne suit plus la courbe du traceur de référence KI bien que son point d'inflexion se situe au même volume, c'est-à-dire vers 45 ml. Ce décalage progressif de la courbe des traceurs nanoparticulaires par rapport au traceur de référence est cohérent avec une dégradation progressive des particules et avec une interaction des particules avec la roche. En effet, lors de leur dégradation, celles-ci perdent leur fonctionnalisation et donc leur passivité face au milieu rencontré. Cette perte de protection entraîne une augmentation des interactions des nanoparticules avec la roche et donc un comportement qui s'éloigne du traceur idéal au fur et à mesure de la dégradation des nanoparticules et notamment de leur couche externe.

3. Conclusion partielle

Bien que les premiers tests sur les nanoparticules or-silice aient montré dans un premier temps des résultats encourageants, leur dégradation à haute dilution ne permet pour le moment pas leur utilisation en tant que traceurs idéaux. Malgré de nombreux travaux supplémentaires sur la fonctionnalisation externe, la passivation totale et la stabilisation des nanoparticules à haute dilution n'est pour le moment pas envisageable.

Leur utilisation à haute concentration reste néanmoins possible, mais dans le cadre d'une autre approche appelée "Single-Well" : les traceurs seraient utilisés à plus haute concentration ce qui permettrait de contourner le problème de dégradation. De plus, la passivation totale n'est pas nécessaire voire peut être recherchée dans le cadre de ce type de traceurs. Ce point sera développé dans la partie suivante.

Ces traceurs ont fait l'objet d'un dépôt de brevet⁹⁷ en partenariat avec l'entreprise Total S.A. Ce brevet est présenté Annexe C.

D. Smart tracers

1. Détection de la température

Le premier paramètre pouvant être détecté *via* les smart tracers est la température. Une solution colloïdale de nanoparticules or-silice contenant fluorescéine et DOTAGA-Eu, obtenues selon la synthèse précédemment présentée a pour cela été utilisée.

a) Partie expérimentale

10 ml de la solution de nanoparticules à tester à 1 g/l est placée dans un tube fermé hermétiquement. La solution est placée à l'étuve à 80°C pendant 72 h. Des analyses de luminescence sont réalisées avant chauffage, après 1h de chauffage et après 72 h chauffage de l'échantillon. Les analyses de fluorescence sont effectuées avec un délai de 0,1 ms, les spectres sont réalisés avec deux excitations différentes, $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$.

b) Résultats

Les spectres d'émission obtenus sont présentés Figure 62.

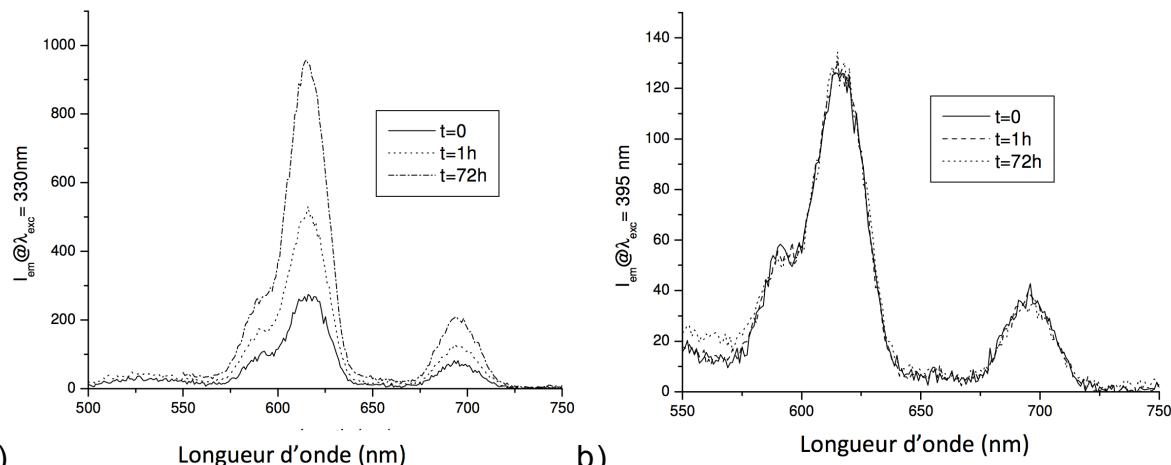


Figure 62. Spectre d'émission des smart tracers après chauffage à 80°C pendant 0, 1 et 72h avec une longueur d'onde d'excitation de 330 nm (a) et 395 nm (b) – Délai : 0,1 ms

Les spectres d'émission des nanoparticules contenant de l'europium réalisés à 330 nm (longueur d'absorption du DOTAGA, chélate utilisé dans les particules étudiées) montrent une nette augmentation de leur intensité. Les pics caractéristiques de l'europium à 595, 615 et 700 présentent tous une intensité multipliée par 4 après 72 h de chauffage à 80°C. Les spectres d'émission réalisés à

395 nm ne présentent quant à eux aucune évolution de leur intensité après 72 h de chauffage à 80°C.

La bande d'absorption à 395 nm correspond en effet au pic d'absorption de l'ion europium, cela correspond à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$. Une augmentation de l'intensité de luminescence lors d'une excitation à la longueur d'onde correspondant à l'absorption du complexe deuropium (330 nm) peut indiquer un réarrangement de la structure du complexe ou de la nanoparticule au cours du temps permettant une luminescence plus élevée. Ces particules peuvent alors être utilisées comme sonde *in situ* de la température rencontrée au sein d'une formation géologique.

2. Détection du pH

De nombreux luminophores possèdent d'ores et déjà une certaine sensibilité au pH et peuvent ainsi servir de sonde interactive ou *in situ* dans le cadre de milieux complexes. Pour cela, nous pouvons utiliser les mêmes nanoparticules que celles étudiées dans le paragraphe précédent.

a) Partie expérimentale

1 ml de solution colloïdale de nanoparticules à 1 g/l est dispersé dans une solution aqueuse, cette opération est répétée trois fois. Des solutions de NaOH 1M et HCl 1M sont utilisées pour obtenir trois solutions à pH 1, 5 et 12. Les spectres de fluorescence des trois échantillons sont effectués avec un délai de 0,1 ms, les spectres sont réalisés avec $\lambda_{em} = 615$ nm.

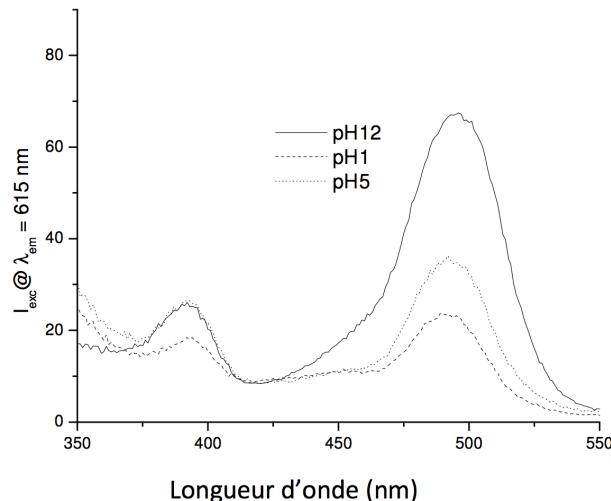


Figure 63. Spectres d'excitation de smart tracers en fonction du pH de la solution – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{em} = 615$ nm

b) Résultats

Les spectres d'excitation réalisés sur le pic principal de l'europtium à 615 nm, présentés Figure 63, montrent de très fortes variations. Avec l'augmentation du pH, une très forte augmentation de l'intensité du pic d'excitation de la fluorescéine situé à 495 nm par rapport au pic d'excitation de l'europtium situé à 395 nm. Cette forte variation du pic d'excitation de la fluorescéine avec le pH montre tout d'abord le transfert d'énergie qui existe entre celle-ci et le complexe d'europtium (La description de ce transfert a fait l'objet d'une publication qui a été soumise). Cette variation n'est pas similaire à celle du pic à 395 nm, qui est le pic d'excitation de l'ion europtium (aucune variation de ce pic entre pH 12 et pH 5). Dans cette gamme de pH, le complexe d'europtium peut donc être utilisé comme luminophore référence permettant d'obtenir la concentration du traceur. La variation du transfert entre la fluorescéine et le complexe d'europtium peut alors servir comme sonde *in situ* de pH détectable en fluorescence. Ces résultats constituent à ce jour une preuve de concept de la variation de la fluorescence avec le pH au sein d'une nanoparticule injectables et détectable en fluorescence. Les changements de pH observés ici sont cependant réversibles. Un autre luminophore serait nécessaire afin d'obtenir un changement irréversible et donc un traceur à effet mémoire.

3. Détection de solvant

Il est également possible de détecter des changements de solvants (ou des modifications indirectes des conditions Redox) en observant des changements subtils de luminescence. En effet, beaucoup de luminophores sont très sensibles à leur environnement, cet environnement peut en effet modifier leur luminescence.

a) Partie expérimentale

Deux solutions de 5 ml de solutions colloïdales de smart traceurs à 1 g/l sont dispersées dans un mélange de 5 ml d'eau et 5 ml de DEG. Les solutions sont chauffées à 80°C pendant 72 heures. Les spectres de fluorescence des trois échantillons sont effectués avec un délai de 0,1 ms, les spectres sont réalisés avec $\lambda_{em} = 615$ nm.

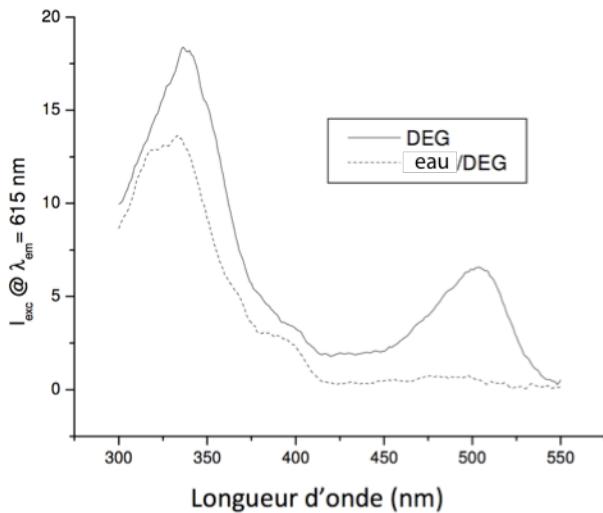


Figure 64. Spectres d'excitation de smart tracers chauffés dans l'eau et dans un mélange eau/DEG – $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$; délai : 0,1 ms

b) Résultats

Une baisse d'intensité des spectres d'excitation après détection à 615 nm est observée dans un mélange eau/DEG et ce notamment pour le pic d'excitation de la fluorescéine à 495 nm qui devient quasi nul. Ceci semble montrer une dégradation plus rapide de la fluorescéine dans un mélange eau/DEG que dans le DEG lors de son chauffage à 80°C. Un signal moins important est également observé à 393 et 325 nm, ces deux longueurs d'onde correspondant à l'europium et pouvant donc également signifier une dégradation du complexe entourant le luminophore.

Ces différences constituent une nouvelle preuve de concept de l'utilisation de nanoparticules contenant plusieurs types de fluorophores (organiques / inorganiques) afin de récolter des données sur les conditions physico-chimiques du milieu étudié par analyse de leur fluorescence.

4. Conclusion partielle

Les tests de traceurs sur les nanoparticules or-silice ont montré que ces particules n'étaient pas ou trop peu adaptées aux conditions présentes au sein d'une formation géologique. Ceci est notamment dû à leur comportement interactif à grande dilution. Ces interactions représentent un obstacle lors de l'injection de ces traceurs sur de longues distances mais constitue une nouvelle possible de données dans le cas de smart tracers.

Nous avons pu montrer que les smart tracers pouvaient être utilisés en tant que traceurs interactifs mais capables de récolter et transmettre des informations

indirectes sur le milieu rencontré. En effet, il est possible de détecter des changements de température, de pH et de solvant (taux d'huile local) à l'aide d'une nanoparticule contenant à la fois un luminophore de référence et un luminophore dont le signal peut être modifié par les conditions physico-chimiques du milieu. Ces informations sont alors accessibles soient directement soient *via* un effet mémoire des particules.

Ceci ne constitue encore à ce jour qu'une preuve de concept qui nécessite encore de nombreuses études. Toutefois un brevet¹²¹ a d'ores et déjà pu être déposé en partenariat avec l'entreprise Total. Ce brevet est présenté Annexe D. Bien qu'il ne s'agisse que de résultats préliminaires, ceux-ci sont extrêmement encourageants et montrent tout l'intérêt qu'il est possible de porter à de tels objets et l'ensemble des perspectives qui peuvent y être associées.

Un nouvel outil nous semble ici disponible pour suivre l'évolution "complexe" d'un puits au cours de son exploitation. La forme du signal de luminescence du traceur, et sa concentration au cours du temps sont deux informations complexes qui peuvent être déconvolues. De plus, plusieurs traceurs différents peuvent être injectés. On a alors un ensemble considérable de données fines, certainement très difficiles à exploiter individuellement. Leurs variations en fonction du temps peut être une source d'informations très sensible sur les modifications du puits dans le temps.

E. Conclusion

Ce chapitre montre l'intérêt de l'utilisation des lanthanides au sein de complexes modifiables ou au sein de nanoparticules pour le traçage en milieu complexe par fluorescence à temps résolu. Il nous a été possible de montrer que différents complexes de lanthanides pouvaient être utilisés en tant que traceurs géologiques.

Ces traceurs géologiques ne possèdent aucune interaction avec le milieu exploré ou avec les fluides en présence. Ceci permet d'obtenir des traceurs furtifs et idéaux. Leur utilisation sur puits est déjà possible et nous avons pu montrer que leur détection en luminescence pouvait être réalisée de façon simple grâce à un appareillage qu'il est possible d'adapter à une détection sur site ou à une détection en ligne et ceci jusqu'à des concentrations inférieures au ppb. Les expériences

réalisées à ce jour l'ont été sur un milieu modèle (carotte en laboratoire, eau de mer synthétique), une injection réelle sur puits serait donc nécessaire afin de confirmer l'ensemble de ces résultats.

Bien que les nanoparticules or-silice ne puissent pas être utilisées de façon directe en tant que traceurs idéaux, ces nanoparticules permettent d'encapsuler différents luminophores et notamment les complexes de lanthanides précédemment étudiés. Ces nanoparticules peuvent alors être utilisées lors d'injections single well pour permettre l'acquisition de données sur les conditions physico-chimiques d'un puits de production comme les différents solvants en présence, le pH, la température, etc. Même si ces informations ne sont pas directement accessibles, elles pourraient permettre d'établir une carte d'identité fluorescente du puits après l'injection d'un cocktail de traceur ; la répétition de cette opération au cours du temps permettrait d'étudier les modifications du puits au cours de sa durée de vie.

Bien que tous les traceurs présentés aient été développés dans le cadre de l'exploration géologique, les complexes de lanthanides comme les nanoparticules luminescentes peuvent être utilisés dans de nombreuses autres applications. Le domaine de la contrefaçon notamment est un des domaines dans lesquels il est possible d'utiliser les traceurs luminescents. En effet, la possibilité de détecter ces traceurs au sein d'un milieu complexe (objet de valeur) avec une grande précision et la multiplicité des lanthanides et des complexes utilisables permettant la création de nombreux codes sont deux avantages indéniables pour leur utilisation en tant que traceurs anti-contrefaçon. Le temps résolu joue là encore un rôle important lors de la détection de codes dans des milieux complexes possédant une fluorescence intrinsèque importante.

Les résultats obtenus sur la complexation des terres rares, le multi-marquage et la détection de terre rare en milieu complexe ont ainsi été utilisés dans le cadre d'un brevet. Ce brevet porte sur une méthode de marquage de perles de culture de Tahiti par l'inclusion d'ions lanthanides dans la structure de la nacre. L'inclusion de plusieurs lanthanides dans des ratios spécifiques permet alors la création de codes qui permettent d'assurer la provenance de la perle. Ce brevet est présenté Annexe E.⁵

Chapitre 4 Marquage d'inhibiteurs de dépôts

A. Problématique

Les fluides produits sur une exploitation pétrolière sont majoritairement composés de pétrole, de gaz et d'eau. Les eaux produites par les différents réservoirs sont bien souvent des eaux possédant une salinité très élevée et contenant de nombreux éléments ioniques. Lors d'une exploitation à haute température, ces eaux peuvent également contenir des éléments tels que le zinc ou le plomb qui proviennent des différentes roches du réservoir avec lesquelles l'eau a pu être en contact durant plusieurs millions d'années. Lors de la production de pétrole, de nombreux équilibres se trouvent perturbés par les brusques changements de pression et de température dus à la remontée des fluides.¹²²

Ces changements d'équilibres entraînent la formation de nombreux dépôts et notamment de dépôts de carbonate de calcium, de sulfate de baryum ou de sulfures de zinc ou de plomb. Ces sels peuvent alors se déposer à proximité du réservoir ou au sein même des installations de production et plus particulièrement dans la tuyauterie. Ces dépôts peuvent, en s'accumulant, causer des problèmes d'obstruction des systèmes de pompage comme cela a pu être le cas récemment dans le Golfe du Mexique ou en Mer du Nord.¹²³

Différentes méthodes de traitements existent à ce jour. Parmi elles, le traitement des conduits par des injections d'acides concentrés s'avèrent être dommageables pour les installations, à cause de la corrosion engendrée dans ces conditions de pression et de température.¹²⁴ Pour prévenir ou ralentir la formation de ces dépôts, de nombreux additifs sont ajoutés aux eaux d'injection. Parmi ces additifs, on trouve notamment des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection dans la formation souterraine ou dans le puits de gaz ou de pétrole d'un fluide contenant un inhibiteur capable de prévenir ou retarder la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer les différents inconvénients qui en découlent.¹²⁵

Le dosage de ces inhibiteurs peut apparaître alors comme un enjeu important lors de la production de pétrole. En particulier il permet de s'assurer que ces

différents inhibiteurs soient présents en quantité suffisante pour remplir correctement leur fonction et le cas échéant pour pouvoir ajuster la concentration d'inhibiteur en injectant dans le puits une quantité supplémentaire. Ceci permettrait alors d'ajuster la concentration des inhibiteurs dans le puits pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnemental.¹²⁶

Actuellement, le dosage des inhibiteurs est peu précis et/ou long à mettre en place et nécessite un appareillage lourd et souvent inadapté aux conditions d'exploitation. Une des méthodes actuellement utilisées est le dosage des inhibiteurs de corrosion par le méthyl orange.¹²⁷ Bien que cette technique soit simple, elle présente cependant un manque de fiabilité ainsi qu'une incertitude relative très importante sur les résultats. Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique élémentaire peut être réalisée sur certains éléments spécifiques d'une des molécules utilisées comme l'azote ou le phosphore. Ces mesures, réalisées par spectrométrie de masse et/ou par HPLC sont complexes et complètement inadaptées à une détection sur site.^{128,129}

L'enjeu principal du dosage des inhibiteurs est leur détection à faible concentration. En effet, ces inhibiteurs sont très efficaces et ne sont donc injectés qu'à des concentrations de quelques ppm. De plus, la présence dans les eaux de production de nombreux composés organiques et minéraux rend complexe la détection de ces inhibiteurs. Un marquage pour une détection par fluorescence à temps résolu apparaît alors particulièrement intéressant.

Les inhibiteurs de dépôts minéraux actuels tirent principalement leur efficacité de leur capacité à chélater les ions concernés ou la surface des dépôts en formation grâce à la présence de groupements carboxylates, phosphonates, etc. dans leurs structures.^{125,130} Les structures de deux inhibiteurs, l'IDOS® et le DETMP (Acide diéthylénetriamine penta(méthylénephosphonique)), couramment utilisés sont présentées Figure 65. Nous avons donc développé une méthode de dosage des inhibiteurs par fluorescence à temps résolu utilisant les propriétés complexes de ces inhibiteurs combinées à des ions lanthanides. Cette méthode permet d'utiliser une technique simple et adaptable à un champ de production pour doser avec précision les inhibiteurs de dépôts minéraux présents dans les eaux d'injection tout

en s'affranchissant de la luminescence naturelle des différents composés présents lors de la production.

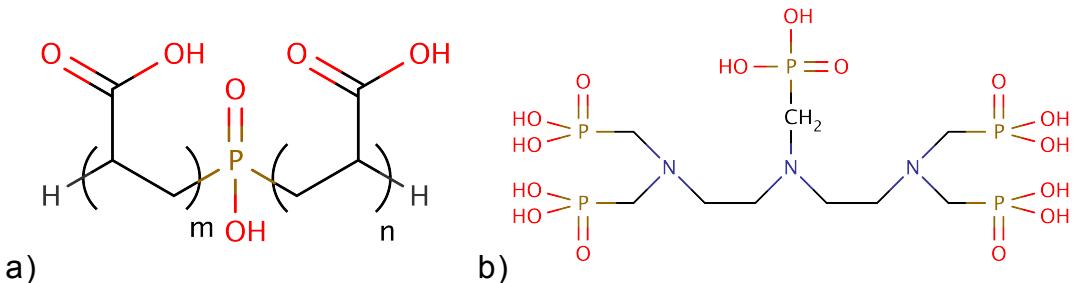


Figure 65. Structure des molécules d'IDOS (a) et de DETMP (b)

B. Cahier des charges

Le cahier des charges pour le marquage des inhibiteurs présente plusieurs points qui sont rassemblés ici.

En tout premier lieu, le marquage d'inhibiteur doit être efficace et ainsi permettre une détection et quantification sans ambiguïté des inhibiteurs recherchés à un coût raisonnable. Cette technique doit également être adaptable au plus grand nombre d'inhibiteurs de dépôts minéraux possible.

L'analyse des inhibiteurs de dépôts doit pouvoir être réalisée sur les lieux de production. Ces lieux de production peuvent être une plateforme pétrolière offshore ou un navire, auquel cas la technique doit pouvoir être adaptée à des conditions d'analyse difficiles. De plus, ces analyses doivent pouvoir être effectuées par un laborantin déjà présent au sein de la structure de production, c'est-à-dire non formé aux techniques "fines" de luminescences comme l'analyse détaillée de spectres d'émission ou d'excitation.

Enfin, l'analyse des inhibiteurs ne doit pas être gênée par les différents composants présents au sein d'un puits de pétrole. Cela inclut les différentes résidus qui peuvent être présents dans les eaux de production, les variations de salinité ou de composition ionique et également les différents additifs (polymères, surfactants, inhibiteurs de corrosion, anti-mousse, etc.) qui sont injectés dans les différents puits.

C. Principe de fonctionnement

La détection des inhibiteurs dans les eaux de production repose sur une utilisation des lanthanides et de leur luminescence pour déterminer la concentration

des inhibiteurs. En effet, les éléments présents lors d'une production pétrolière, et notamment le pétrole produit, présentent bien souvent une luminescence importante comme cela a pu être précisé dans les deux précédents chapitres. Cependant cette luminescence généralement d'origine organique présente une durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes. L'utilisation du temps résolu et de la luminescence des lanthanides dont la durée de vie peut atteindre la milliseconde permet de discriminer les traceurs des autres éléments produits.

1. Méthode de greffage de sonde

Dans le cas principalement d'inhibiteurs polymériques, le marquage peut être effectué par greffage covalent d'un complexe de lanthanide sur la molécule inhibitrice. Cette solution est adaptée aux polymères notamment en raison de leur taille, taille permettant le greffage d'une molécule en faible quantité sans compromettre l'efficacité du polymère. On cherche donc ici à greffer des chélates de lanthanide sur différents polymères afin de permettre leur détection en fluorescence à temps résolu. On choisira dans les exemples décrits ici des chélates de terbium, ceux-ci possédant une durée de vie plus importante que la plupart des autres lanthanides, ces chélates seront plus facilement détectables.

a) *Greffage sur inhibiteur Fl1*

(i) Principe

Le Fl1 (poly(4-styrènesulfonic acid-*co*-maleic acid)) est un polymère anionique à base de sulfonates et d'acides maléiques dont le ratio molaire est de 3:1. D'une masse de 20 kDa, il s'agit d'un polymère étudié au sein du laboratoire pour ses propriétés d'inhibition des dépôts minéraux de carbonate de calcium mais également de sulfure de zinc et sulfure de plomb. La structure de ce composé est présentée Figure 66. (R = H ou Na, masse molaire d'environ 20 kDa, X/Y = 3)

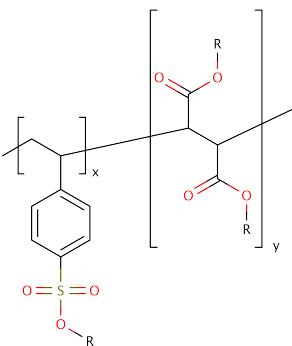


Figure 66. Représentation de Lewis du polymère FI1

Le FI1 comportant plusieurs acides carboxyliques, il est possible d'y réaliser le greffage d'espèces aminées. Afin de greffer le DOTAGA, possédant également un acide carboxylique disponible pour le greffage. On greffe tout d'abord une molécule "pontante", le DETA (diéthylénetriamine,

Figure 68) à raison de 2 molécules de DETA par molécule de DOTAGA, sur le DOTAGA. Puis on greffe l'ensemble ainsi créé au polymère. Les ions lanthanides sont ajoutés à l'issue du greffage en défaut par rapport aux chélates afin d'éviter la présence d'ions libres et/ou la complexation des ions par le polymère. La structure recherchée est présentée Figure 67.

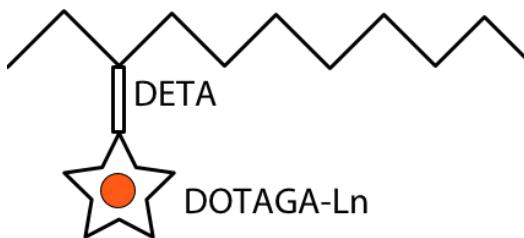


Figure 67. Schéma du polymère FI1 greffé avec le DETA et le DOTAGA

Une fois le composé final synthétisé et la complexation des ions lanthanides réalisée, le produit final est filtré sur système VIVASPIN® pour éliminer les réactifs qui n'ont pas réagis ainsi que l'ensemble des ions lanthanides non complexés.

La réaction de greffage du DETA sur le polymère est réalisée *via* le greffage EDC/NHS, cette réaction de greffage est connue et très utilisée dans les greffages pour des applications biologiques.¹³¹ Celle-ci permet par le passage par un intermédiaire le greffage de fonction amine sur des fonctions acide carboxylique permettant la création de liaison amides. La réaction de greffage est résumée Figure 69. La preuve du greffage sera apportée par les spectres en luminescence présentés dans la suite de ces traceurs et qui sont effectués après une purification visant à éliminer les luminophores non réagis.

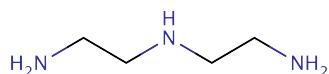


Figure 68. Représentation de Lewis de la molécule de DETA

(ii) Partie expérimentale

5 ml de FI1 à 30 % en masse sont placés dans un flacon de 10 ml. Le pH de la solution est ajusté à 6,3 par ajouts d'environ 50 µl d'une solution de HCl à 6 M. Dans un second flacon de 15 ml, 5 ml de DEG, 40 mg de DOTAGA anhydride et 18 µl de DETA. La solution est homogénéisée et le pH est ajusté à 7,2 par ajout d'environ 30 µl d'HCl à 6 M. Les deux solutions sont placées sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante.

Dans la solution de FI1 précédemment préparée, 101 mg d'1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC) et 170 mg de N-hydroxysuccinimide (NHS) sont ajoutés. Après homogénéisation de la solution, son pH est ajusté à 6,3 à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH à 1 M. Après 15 minutes, le contenu des deux flacons est mélangé et l'ensemble est homogénéisé puis le pH est ajusté à 7,2 et la solution est laissée sous agitation magnétique durant 24h.

20 mg de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ sont ajoutés à la solution puis celle-ci est homogénéisée et placée à l'étuve à 80°C pendant 24h. La solution est laissée à refroidir à température ambiante puis est purifiée sur système VIVASPIN® à 10 kDa jusqu'à l'obtention d'un taux de purification supérieur à 1000.

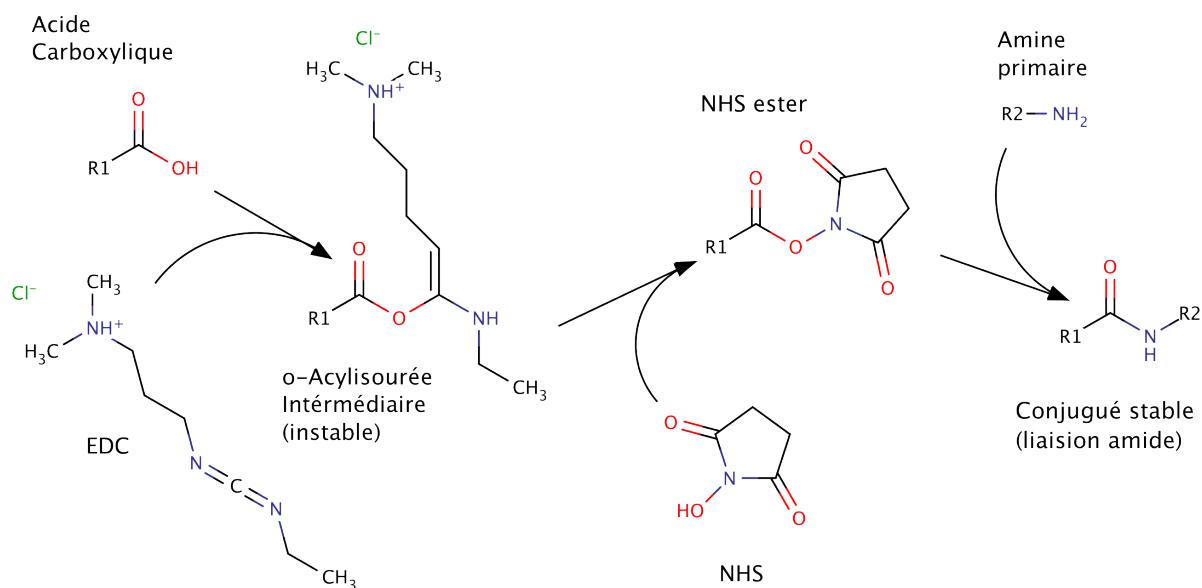


Figure 69. Réaction de greffage d'une amine sur un acide carboxylique à l'aide d'EDC/NHS

b) Greffage sur polyéthylèneimine

(i) Principe

La polyéthylèneimine est un polymère cationique dont les propriétés d'inhibitions de dépôts minéraux ont également été découvertes au laboratoire. Il est principalement constitué d'amines. D'une masse molaire d'environ 60 kDa, sa structure est présentée

Figure 70.

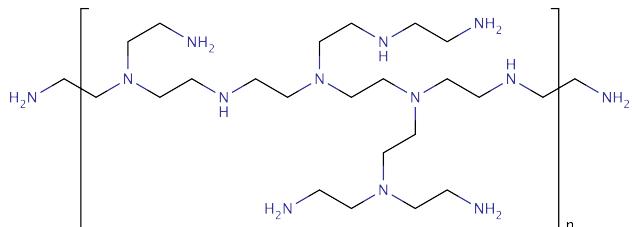


Figure 70. Représentation de Lewis de la molécule de polyéthylèneimine

Ce polymère comporte de nombreuses fonctions amines sur lesquelles il est possible de greffer directement l'acide carboxylique libre du DOTAGA. Le DOTAGA sera alors utilisé sous sa forme anhydride, qui est une forme activée, afin de réaliser un greffage en une seule étape. Le produit obtenu sera alors purifié grâce au système VIVASPIN® avant d'être caractérisé. Le schéma de la molécule recherchée est présenté Figure 71.



Figure 71. Schéma du polymère polyéthylèneimine greffé avec le DOTAGA

Cette synthèse permet d'effectuer simplement le greffage du DOTAGA sur la polyéthylèneimine en se servant de la réactivité de l'anhydride du DOTAGA sur les amines primaires de la polyéthylèneimine. Cette réaction est effectuée dans le DEG afin d'éviter une ouverture trop rapide des anhydrides du DOTAGA dans l'eau. Le produit obtenu est ensuite purifié dans l'eau afin d'éliminer les molécules de DOTAGA non réagies et pour permettre la complexation des ions europium par les DOTAGA qui se déroule dans l'eau. Les ions europium sont ajoutés en défaut par rapport aux molécules de DOTAGA à raison de 0,85 europium / DOTAGA pour s'assurer de la complexation des ions uniquement par les molécules de DOTAGA et

non par la polyéthylèneimine. Enfin une dernière purification permet d'éliminer les éventuels ions europium non complexés.

(ii) Partie expérimentale

920 μ l d'une solution de polyéthylèneimine à 50 %w et 29,3 mg de DOTAGA anhydride sont mélangés dans 60 ml de DEG. La solution obtenue est placée sous agitation magnétique pendant 30 minutes avant d'être diluée dans 540 ml d'eau distillée. La solution obtenue est alors purifiée sur système VIVASPIN® à 20 kDa jusqu'à l'obtention d'un taux de purification supérieur à 10 000. Le produit est alors reconcentré jusqu'à atteindre un volume de 60 ml.

20 mg d'un sel de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ est ajouté à la solution qui est alors placée à l'étuve à 80°C pendant 12h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est à nouveau purifiée sur système VIVASPIN® jusqu'à l'obtention d'un taux de purification supérieur à 10 000.

2. Méthode de complexation a priori

Une seconde méthode de marquage peut être appliquée aux inhibiteurs de type chélates qui présentent une constante de complexation "suffisante". Le marquage des inhibiteurs est alors réalisé par introduction d'un sel de terre rare dans la solution d'inhibiteurs pour un ratio terre rare/inhibiteur allant de 1 % à 1 ‰ (de l'ordre de quelques ppm). Cette technique est plus simple et moins coûteuse que le greffage covalent, et ne nécessite que très peu d'étapes de préparation et permet plus facilement de marquer de grandes quantités d'inhibiteurs. Cette méthode ne nécessite qu'une étape pour la complexation des ions lanthanides par les polymères et ne nécessite aucune purification contrairement aux réactions de greffages précédemment décrites.

Cette solution, comme la solution de marquage des inhibiteurs par greffage covalent représente cependant une solution qui reste coûteuse : elle nécessite le marquage de l'ensemble des solutions d'injection, ce qui - malgré les faibles quantités d'inhibiteurs marqués - représente toujours des quantités importantes. De plus les différents inhibiteurs possèdent des constantes de complexation plus faibles que les complexes cycliques et une fois dilués pourraient permettre une transmétallation et ainsi une perte des différents lanthanides complexés. Cette

approche reste néanmoins valide dans le cas plus général du marquage et suivi d'un additif particulier mais ne sera pas détaillée dans cette thèse.

3. Méthode de complexation a posteriori

Une troisième solution de marquage consiste à marquer les inhibiteurs à l'issue de leur extraction du puits. Pour cela, une fois les fluides extraits du puits, une faible quantité de l'eau de production est insérée dans une solution révélatrice contenant des ions lanthanides en solution, les inhibiteurs résiduels forment alors des complexes avec les ions en solution. La comparaison des spectres d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des terres rares libres et des ions lanthanides complexés permet alors leur identification et leur quantification dans le fluide extrait. La luminescence des complexes étant plus longue que celle des ions seuls, l'application d'un délai grâce au temps résolu permet de n'observer que les terres rares complexées. Un schéma de principe est présenté Figure 72.

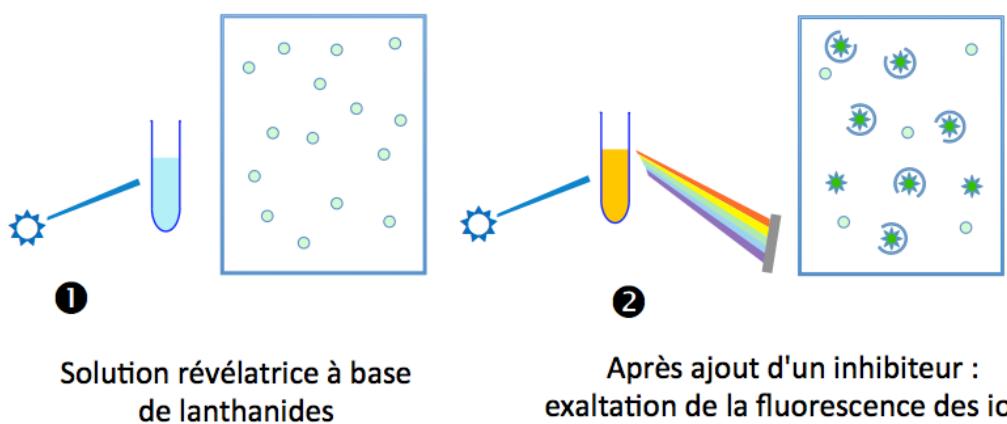


Figure 72. Schéma de principe du marquage a posteriori d'inhibiteurs – (1) Excitation des ions lanthanides en solution avec application d'un délai : pas de luminescence visible. (2) Après ajout de la solution à tester, les inhibiteurs complexent les ions lanthanides et un signal de luminescence apparaît.

Cette méthode de marquage comporte de nombreux avantages par rapport aux deux techniques précédemment expliquées : elle ne nécessite l'utilisation que d'une quantité infime de terres rares, seul un échantillon d'eau de quelques millilitres, prélevé après extraction est marqué et analysé. De plus, elle permet le dosage d'inhibiteurs dans des eaux de production actuelles, sans nécessité d'attendre l'injection de nouveaux inhibiteurs préalablement marqués. Cette méthode est ainsi adaptable à l'ensemble des puits en cours de production à ce jour, sous réserve que les inhibiteurs utilisés puissent agir comme complexants de terres rares.

Pour que la méthode fonctionne, un excès de terre rare est introduit dans la solution afin que la totalité des inhibiteurs en solution complexe un ion et devienne émetteur. Une étude en luminescence permet alors, notamment grâce aux différences de durée de vie des différentes espèces, de distinguer et de quantifier la luminescence des ions lanthanides restés libres en solution de ceux complexés par les différents inhibiteurs.

D. Résultats

L'ensemble des mesures réalisées dans le cadre de ce projet a été réalisé sur un spectrofluorimètre Cary Eclipse de la société Agilent. Ce spectrofluorimètre est équipé d'une lampe flash au Xénon de 75 kW avec $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, de deux monochromateurs de type Czerny-Turner et d'un détecteur PM à 800 V. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz par défaut.

1. Méthode de greffage de chélates luminescents

a) Inhibiteur FI1 greffé DOTAGA-Tb

Pour tester l'inhibiteur FI1 greffé de façon covalente avec un marqueur luminescent DOTAGA-Tb, 7 solutions contenant différentes concentrations d'inhibiteur FI1 marqué de manière covalente à DOTA-GA-Tb sont préparées par addition de volumes de 0 à 1000 μl d'une solution d'inhibiteur à 100 ppm à des volumes d'eau de 1000 à 2000 μl afin d'obtenir des concentrations en inhibiteur comprises entre 0 et 50 ppm et un volume total de 2 ml. Une solution contenant 50 ppm de TbCl_3 est également préparée pour référence.

Une solution de 2 ml d'eau contenant 1 ppm d'inhibiteur FI1 marqué de manière covalente à DOTA-GA-Tb est ensuite analysée. Les mesures sont effectuées à température ambiante, le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms.

Un ensemble de spectres d'émissions est alors réalisé entre 450 et 650 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$, les courbes obtenues sont présentées Figure 73.

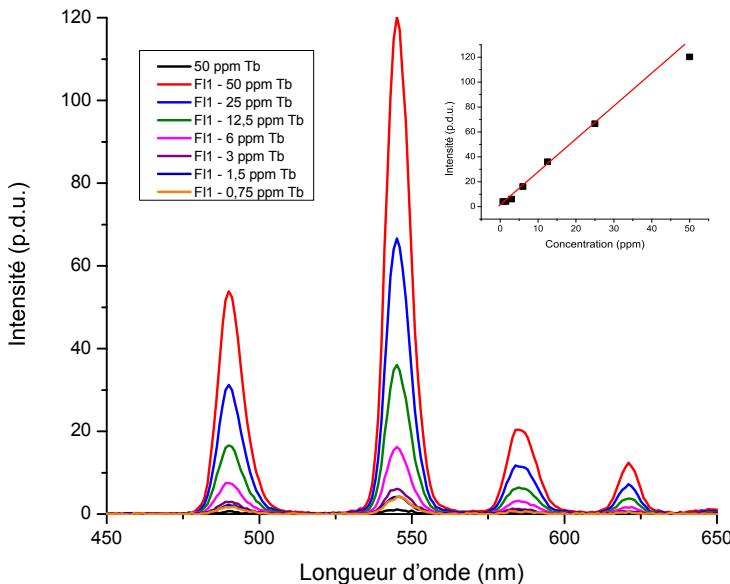


Figure 73. Spectres d'émission à 395 nm de différentes concentrations d'inhibiteurs FI1 marqué covalent DOTAGA-Tb – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$ – En insert : évolution de l'intensité de fluorescence à 545 nm en fonction de la concentration en inhibiteur FI1 marqué covalent DOTAGA-Tb

Sur le spectre présenté, les pics d'émission caractéristiques du terbium sont clairement visibles à 485, 545, 575 et 620 nm (correspondants aux transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, et $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Ceci montre en premier lieu le succès du greffage réalisé, les marqueurs non greffés ayant été éliminé par filtration tangentielle. Une augmentation de l'intensité en fonction de la quantité d'inhibiteur FI1 présent en solution est observée, de plus l'augmentation apparaît comme étant quasi-linéaire (comme cela est visible dans le graphique en insert de la Figure 73), ce qui montre l'absence d'effet de filtre interne et permettrait donc le dosage de ce traceur.

Le FI1 marqué par cette molécule peut donc être détecté, et quantifié dans l'eau jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppm en inhibiteur. Aucune étude n'a été effectuée pour tester les limites de détection d'un tel dispositif, cependant les conditions douces utilisées pour cette expérience laisse présager des limites de détection de l'ordre de la dizaine de ppb.

b) Inhibiteur polyéthylèneimine greffée DOTAGA-Eu

Afin d'évaluer la luminescence de la polyéthylèneimine greffée DOTAGA-Eu, une solution à 1 ppm d'inhibiteur greffé est placée dans une cuve en quartz. Un spectre d'émission après une excitation à 395 nm ainsi qu'un spectre d'excitation

avec une émission à 595 nm sont réalisés avec un délai de 0,1 ms. Les spectres obtenus ont été rassemblés et sont présentés Figure 74.

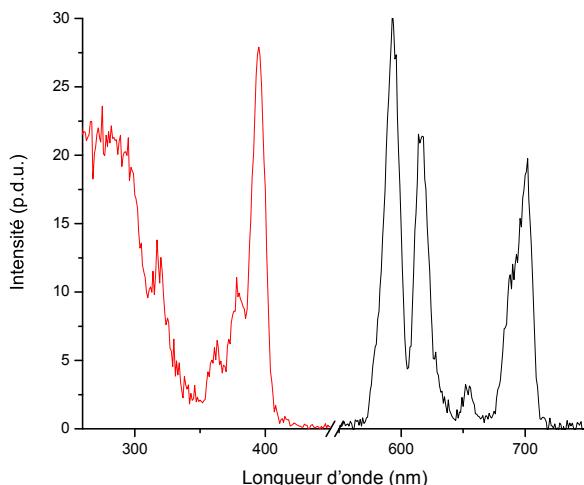


Figure 74. Spectres d'excitation (rouge) et d'émission (noir) de l'inhibiteur polyéthylèneimine greffé avec du DOTAGA-Eu – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$

Les différents spectres acquis présentent très nettement les bandes d'absorption (notamment à 395 nm) et d'émission (à 595, 615, 650 et 700 nm) de l'europtium. La forme du spectre d'excitation, qui est similaire au spectre obtenu pour le DOTAGA-Eu seul, peut également être notée. Le greffage direct de l'anhydride sur les amines est ainsi prouvé efficace et les ions europtium apparaissent bien complexés par le DOTAGA et non par l'inhibiteur. Comme cela a été précisé auparavant, les inhibiteurs font l'objet d'une purification après greffage avec un seuil de coupure situé à 10 kDa. Ceci permet une élimination totale des DOTAGA et des ions lanthanides qui n'ont pas réagi et donc non greffés à la chaîne polymérique.

Les résultats obtenus pour le greffage d'un complexe de terre rare sur ces deux polymères, l'un à base d'acides carboxyliques, le second à base d'amines, montrent qu'il est possible de greffer sur ces inhibiteurs des complexes de lanthanides luminescents pour procéder à leur détection.

Ce procédé bien que très efficace présente cependant l'inconvénient majeur de devoir marquer une proportion constante d'inhibiteur d'inhibiteur, car seule une faible proportion des inhibiteurs injectés sont récupérés lors de la production. Si seul une faible quantité d'inhibiteurs est récupérée, une grande quantité doit donc être marquée pour être détectée.

2. Méthode de complexation a posteriori

Le marquage des inhibiteurs de dépôts minéraux par complexation de terres rares *a posteriori* se heurte à plusieurs contraintes. La principale contrainte est le milieu même dans lequel sont contenus les différents inhibiteurs. En effet, les résidus liés à l'exploitation pétrolière émettent une forte luminescence et pourrait éventuellement complexer progressivement les terres rares. La présence de ces différents polluants au sein du milieu étudié constitue donc le premier enjeu.

Le second enjeu provient de la présence dans le milieu étudié de nombreux inhibiteurs ayant différentes fonctions au sein du puits. Inhibiteurs de dépôts, de corrosion, de mousse, tous ces inhibiteurs constituent de potentiels perturbateurs des différentes mesures de luminescence effectuées.

Il est donc nécessaire de trouver une méthode et de définir un protocole précis qui prennent en compte les différents cas de figure qu'il est possible de rencontrer pour l'ensemble des puits.

a) Détection par modification du spectre d'excitation

(i) Détection du DETMP

Les spectres d'excitation constituent pour un complexe luminescent une source d'informations particulièrement importantes. En effet, les modifications de milieu, de complexation, de complexe et de terre rare influent sur la forme et sur l'intensité du spectre d'excitation. L'étude de ceux-ci peut donc permettre de différentier différents luminophores mais également de les doser.

Quatre solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm ont été préparées en additionnant des volumes de 0 à 1000 μl de solution de DETMP à 10 ppm dans 2 ml d'eau. Une quantité suffisante de TbCl_3 est ensuite ajoutée afin d'obtenir une concentration égale à 0,5 ppm. Les solutions sont alors mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 340 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm avec un délai de 0,1 ms et une fenêtre d'acquisition d'une durée de 5 ms. Les spectres obtenus sont présentés Figure 75.

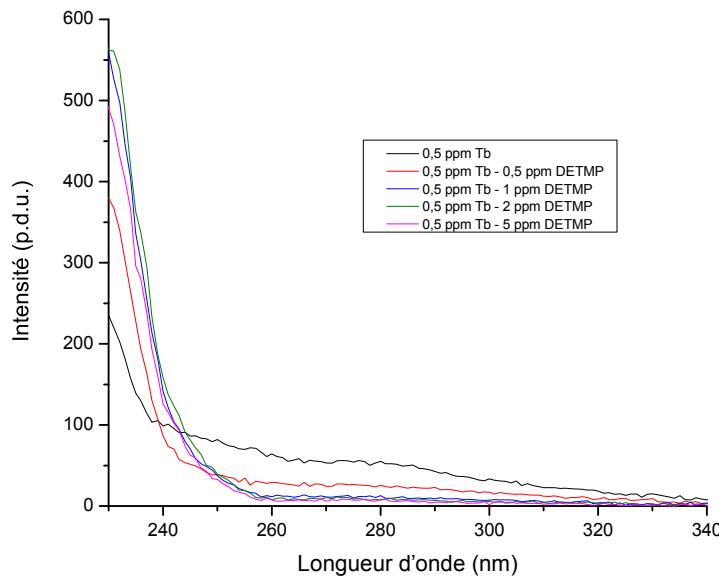


Figure 75. Spectres d'excitation avec émission à 545 nm de mélanges Tb-DETMP – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm

Figure 75 une modification des intensités et de la forme des spectres d'excitation est observable, celle-ci traduit une complexation des ions terbium par le DETMP. Une forte augmentation de l'intensité à 230 nm et une diminution de l'intensité à 280 nm sont visibles. Ces résultats sont également cohérents avec une complexation du terbium. La faible augmentation d'intensité à 230 nm puis sa diminution est quant à elle due à un fort effet de filtre interne provoqué par l'absorption très forte de l'inhibiteur dans cette zone spectrale. Le spectre d'absorption du DETMP réalisé à une concentration de 5 ppm sur la même gamme spectrale est présenté Figure 76. Une absorption forte (~ 0.5) à 230 nm peut y être notée, ce qui vient confirmer l'hypothèse d'un effet de filtre interne.

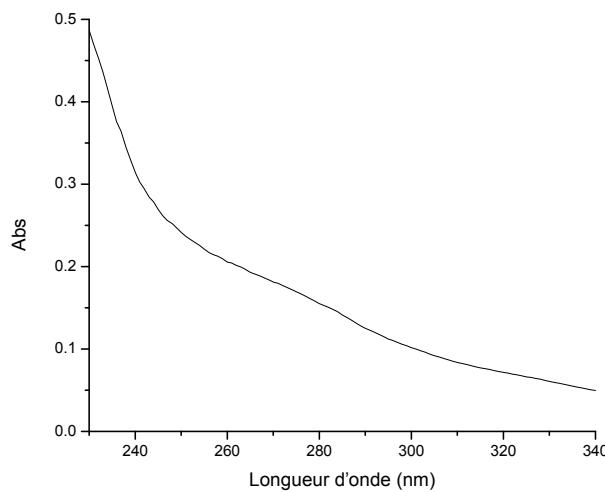


Figure 76. Spectre d'absorption du DETMP à 5 ppm.

Ces résultats montrent qu'il est ainsi possible de détecter le DETMP, qui est un inhibiteur couramment utilisé, à l'aide d'un ion lanthanide tel que le terbium. Toutefois l'intensité de luminescence ne reflète ici pas du tout la concentration des inhibiteurs dans la solution et bien que permettant une détection des inhibiteurs, il n'est pas possible à ce stade de les quantifier, une forte dilution des inhibiteurs serait alors nécessaire afin que cela soit possible.

(ii) Détection de l'IDOS 150

Des expériences similaires à celles menées sur le DETMP ont été réalisées avec l'inhibiteur IDOS 150. Pour cela des volumes d'une solution d'IDOS à 100 ppm ont été progressivement ajoutés à une solution de TbCl_3 à 0,05 ppm afin d'obtenir des concentrations d'IDOS entre 0 et 10 ppm. Les spectres d'excitation avec une longueur d'onde d'émission à 545 nm ont été réalisés avec un délai de 0,1 ms. Les spectres obtenus sont présentés Figure 77.

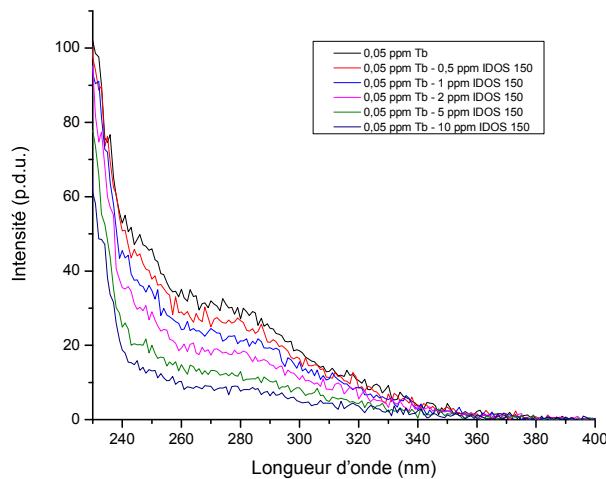


Figure 77. Spectres d'excitation avec une émission à 545 nm de mélanges d'ions terbium à 0,05 ppm et d'IDOS à différentes concentrations – Délai : 0,1 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$

Sur ces spectres, une chute de l'intensité autour de 280 nm de même qu'une intensité inchangée à 230 nm sont observables. Comme précédemment pour le DETMP, ces résultats concordent avec un fort effet de filtre interne dû à l'absorption de l'IDOS 150 qui provoque la chute de l'intensité à 280 nm. La stabilité de l'intensité à 230 nm peut être alors expliquée par une compétition entre l'effet de filtre interne et la luminescence des complexes de Tb créés. Ceci est confirmé par la forte absorption sur cette zone de l'IDOS 150 qui est présentée Figure 78.

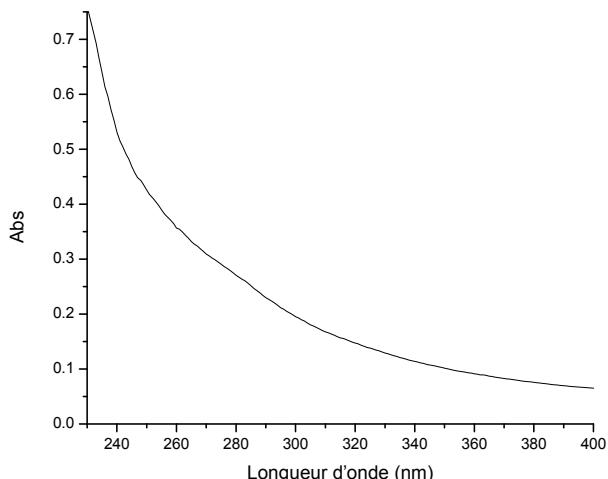


Figure 78. Spectre d'absorption de l'IDOS 150 à 5 ppm

Ces résultats montrent à nouveau qu'un complexe semble se créer entre l'ion lanthanide et l'inhibiteur de dépôt. Cependant les conditions utilisées ne permettent pas son dosage. Une concentration plus faible d'inhibiteur et/ou une optimisation de la fenêtre temporelle et spectrale de détection pourrait permettre de meilleurs résultats.

b) Optimisation du délai

Un des paramètres clés de cette technique de détection est le délai appliqué par l'appareillage entre l'émission du flash lumineux et le début de l'acquisition du signal. Ce délai permet d'optimiser le rapport signal/bruit pour notre échantillon. Celui-ci peut être optimisé afin d'obtenir un maximum de photons provenant de nos échantillons et un minimum provenant de la luminescence parasite. Des expériences avec différents délais ont donc été réalisés.

Pour cela quinze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm sont préparées en additionnant des volumes de 0 à 1000 µl de solution d'IDOS 150 à 100 ppm dans 2 ml d'eau. Une quantité suffisante de TbCl_3 est ajoutée afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes. La durée de récolte de photon est fixée à 5 ms.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm avec un délai de 0,1 ms. Les spectres obtenus sont présentés Figure 79.

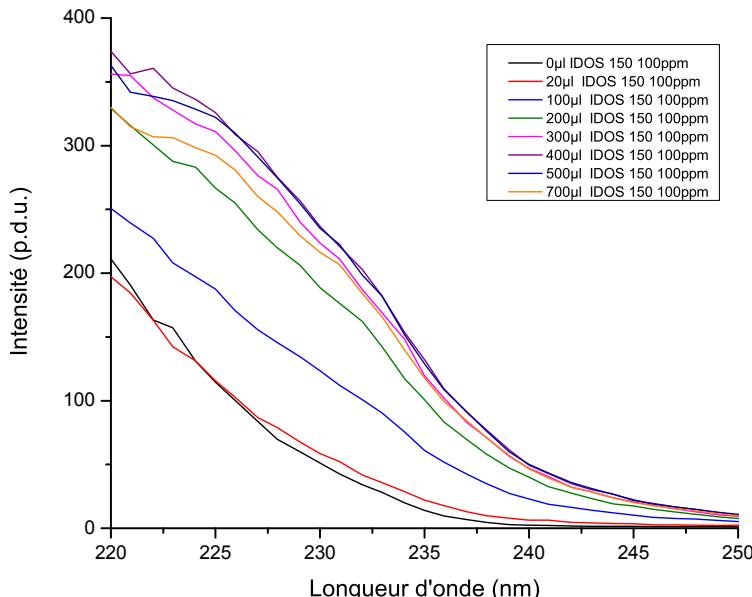


Figure 79 : Spectres d'excitation à 545 nm de mélanges Tb - IDOS 150 avec un délai de 0,1 ms

Une nette évolution du signal entre 0 et 700 μl d'IDOS ajouté est observée. Cependant aucune linéarité de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration d'inhibiteurs ne peut en être déduite. Enfin il ne nous est pas possible de distinguer de différences entre les intensités pour plusieurs échantillons, ceci peut à nouveau être attribué à l'effet de filtre interne provoqué par l'inhibiteur.

Des spectres d'excitation des différents échantillons ont alors été réalisés, toujours entre 220 et 250 nm et avec $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm mais avec un délai de 3 ms. Les inhibiteurs marqués ayant une luminescence très longue grâce à la terre rare complexée, ceci devrait permettre une très forte augmentation du rapport signal/bruit de nos échantillons. Les spectres obtenus sont présentés Figure 80.

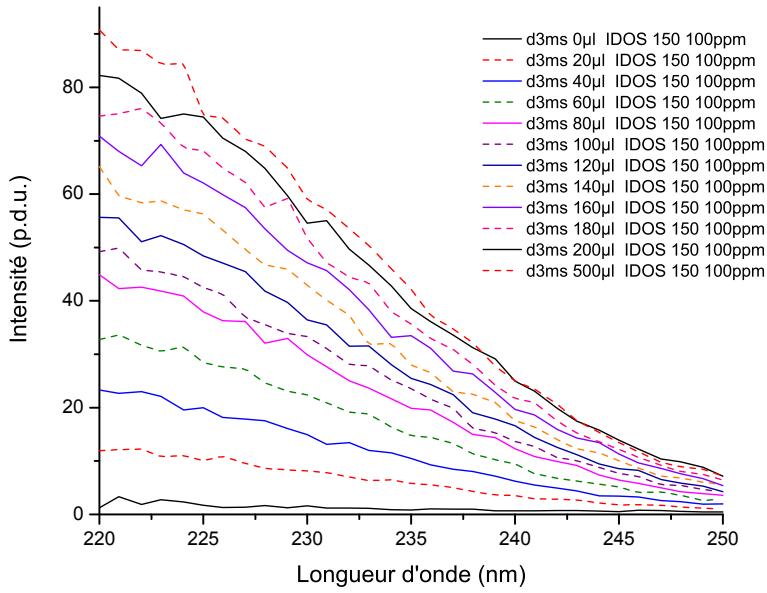


Figure 80 : Spectres d'excitation à 545 nm de mélanges Tb - IDOS 150 avec un délai de 3 ms

Plusieurs différences apparaissent entre les données obtenues avec un délai de 3 ms (Figure 80) et les données obtenues avec un délai de 0,1 ms (Figure 79). La première est l'intensité à 220 nm pour un échantillon ne contenant pas d'IDOS. À 0,1 ms l'intensité est proche de 200 p.d.u. pour une concentration nulle d'inhibiteur IDOS 150 alors que celle ci devient très proche de 0 lors de l'application d'un délai de 3 ms. Ceci montre la luminescence intrinsèque du milieu et comment elle peut être réduite via l'augmentation du délai.

La deuxième est la linéarité des intensités par rapport à la quantité d'inhibiteur que présente les courbes pour un délai de 3 ms. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration, la linéarité de l'intensité en fonction de la concentration est réduite, toujours pour des raisons de filtre interne.

Ces deux arguments montrent qu'il est possible d'éliminer la quasi-totalité du bruit de fond généré par le milieu pour n'obtenir que le signal du produit recherché en modifiant la fenêtre d'acquisition des données.

c) Précision de la détection

La précision de la détection ainsi que les limites de détection et de quantification représentent également des enjeux importants pour la détection des inhibiteurs. En effet les inhibiteurs peuvent être présents à de faibles concentrations au sein des formations géologiques, leur détection à des concentrations inférieures au ppm permettrait alors un meilleur réajustement de son taux.

Afin d'évaluer les limites de détection et de quantification d'un inhibiteur via la technique de complexation a posteriori, onze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm sont préparées en additionnant des volumes de 0 à 1000 μ l de solution d'IDOS 150 à 100 ppm dans 2 ml d'eau. Une quantité suffisante de $TbCl_3$ est ajoutée afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes. Le délai est alors fixé à 3 ms.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les valeurs d'intensité à 225 nm en fonction de la concentration en inhibiteur sont alors présentées Figure 81. Sur cette figure, une évolution claire de l'intensité de la luminescence avec la quantité d'inhibiteurs présents en solution est notable. La linéarité de cette évolution de 0 à 4 ppm montre les possibilités de quantification des inhibiteurs dans ce domaine. Au delà de 4 ppm, les effets de concentration cassent la linéarité de la courbe et ne permettent plus le dosage.

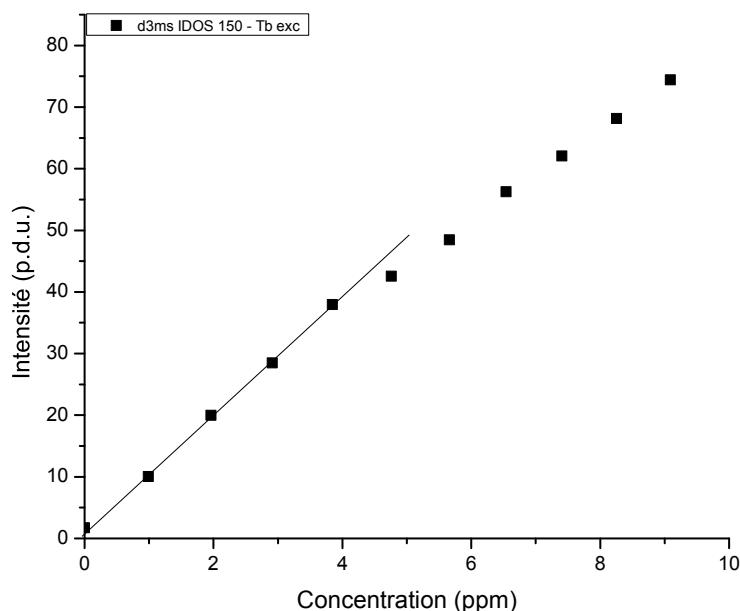


Figure 81 : Tracé de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en IDOS 150 – Délai : 3 ms ;
 $\lambda_{exc} = 225$ nm ; $\lambda_{em} = 545$ nm

Une expérience similaire a pu être conduite pour vérifier les possibilités de détection et de quantification aux concentrations inférieures pour permettre une quantification plus précise des inhibiteurs.

Onze solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm sont préparées en additionnant des volumes de 0 à 1000 μ l de solution de 0 à 10 ppm dans 2 ml d'eau de production du puits de Lagrave. Une quantité suffisante de $TbCl_3$ est

ajoutée afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes. Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm. Les valeurs d'intensité à 225 nm en fonction de la concentration en inhibiteur sont alors présentées Figure 82. Sur cette figure, une forte évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en inhibiteur dans la solution est observée, de même qu'une linéarité de cette évolution entre 0 et 0,5 ppm. Ceci montre les possibilités de détection des inhibiteurs à très basse concentration et ainsi les possibilités offertes à cette technique de mesure.

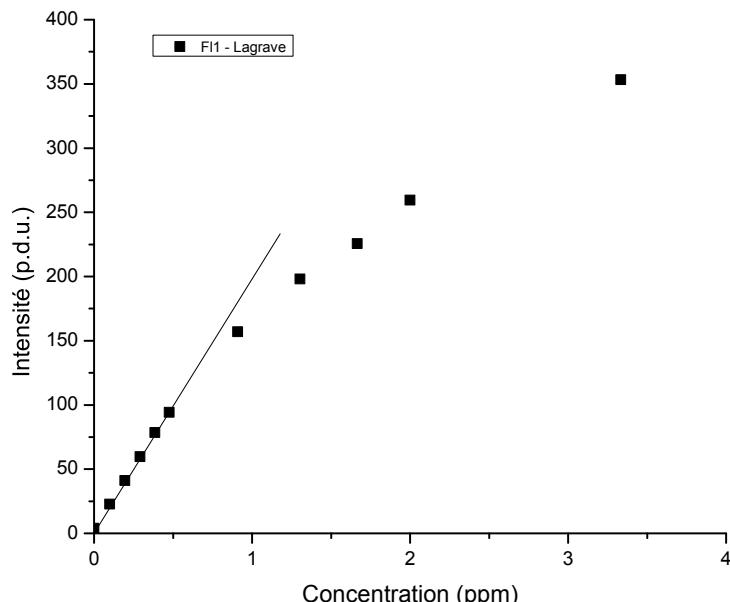


Figure 82 : Tracé de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en Fl1150 – Délai : 3 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 225$ nm ; $\lambda_{\text{exc}} = 545$ nm

d) Détection en conditions réelles

L'étape suivante concernant le processus de validation de cette méthode de dosage a consisté à vérifier la faisabilité de cette expérience au sein d'un milieu aussi complexe qu'une eau de production réelle. De l'eau d'un puits de production situé au Qatar nous a donc été fournie par Total pour tester les possibilités de détection au sein d'une eau polluée.

Quatre solutions contenant différents inhibiteurs de dépôt sont préparées en additionnant des volumes de 0 à 20 μl de solution de DETMP ou IDOS 150 à 100 ppm dans à 2 ml d'eau de production du Qatar. Une quantité suffisante de TbCl_3

est alors additionnée afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 15 minutes.

Le délai est fixé à 3 ms et des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 280 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm. Les spectres obtenus sont présentés Figure 83.

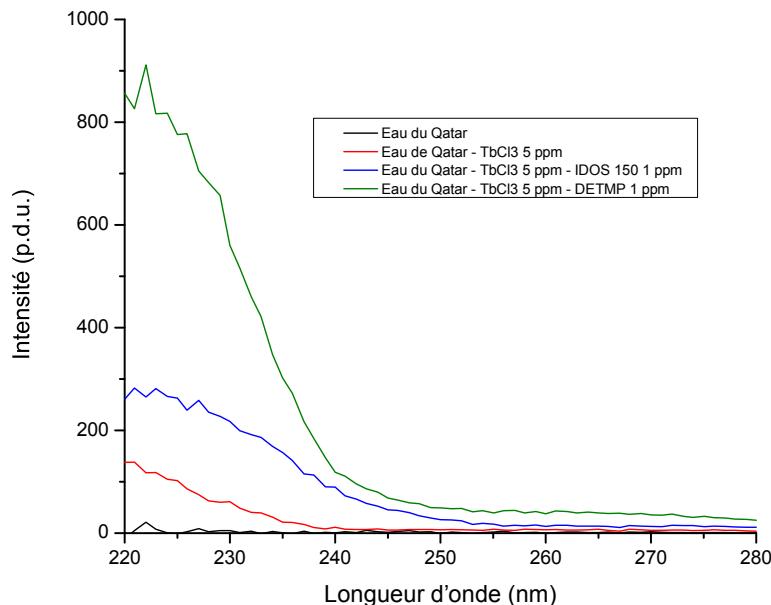


Figure 83 : Spectres d'excitation avec émission à 545 nm de mélanges Tb - IDOS - DETMP dans de l'eau de production du Qatar

Sur cette figure, un bruit quasi-inexistant de l'eau du Qatar sans terre rare ni inhibiteur est observé. Ceci est dû au délai de 3 ms qui permet d'éliminer la quasi-totalité de la luminescence rapide due aux différents composés organiques présents dans les résidus de pétrole.

Une intensité de luminescence importante pour l'eau du Qatar où n'a été ajoutée que du terbium est également visible. Avec un délai de 3 ms, cette luminescence semble indiquer la présence de complexe de terbium résultant des résidus de pétrole présents au sein de cette eau. Une expérience similaire dans l'eau pure ne permettrait pas d'obtenir un signal de luminescence pour le terbium.

Enfin les intensités de luminescence beaucoup plus importantes des échantillons contenant des inhibiteurs, à la fois pour le DETMP et pour l'IDOS peuvent être notées. Ces luminescences importantes montrent la possibilité de détecter différents inhibiteurs au sein d'une eau réelle de production. Cependant elles montrent également la nécessité de pouvoir déterminer une ligne de base inhérente à chaque eau de production.

e) Détection en présence d'inhibiteurs de corrosion

La détection des inhibiteurs est réalisée au sein d'un milieu complexe pouvant comporter de nombreux composés pouvant gêner notre détection. En effet la présence au sein du puits d'inhibiteurs de corrosion qui pourraient également agir en tant que complexant des terres rares pourrait gêner l'utilisation de cette technique pour doser le taux d'inhibiteurs. Deux inhibiteurs de corrosion couramment utilisés dans les puits de pétrole sont la cyclohexylamine et la morpholine (Figure 84).

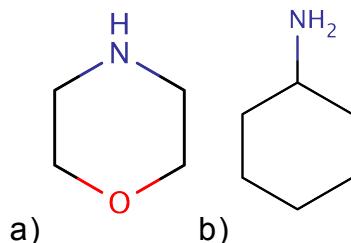


Figure 84. Représentation de Lewis des molécules de morpholine (a) et de cyclohexylamine (b)

Pour tester leur influence sur la détectabilité des inhibiteurs de dépôts, quatre solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion et de dépôt ont été préparées en additionnant des volumes de 0 à 20 μl de solution de cyclohexylamine, morpholine ou IDOS 150 à 100 ppm dans 2 ml d'eau. Après ajout d'une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm et après agitation, quatre solutions sont obtenues :

- Solution de terbium libre
- Solution de terbium et IDOS 150
- Solution de terbium et cyclohexylamine
- Solution de terbium et morpholine

Des courbes de déclins de luminescence sont réalisés avec $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ et avec un délai de 0,015 ms, une durée d'acquisition du signal de 10 ms et un pas de 0,01 ms. L'ensemble des courbes obtenues est regroupé dans la Figure 85.

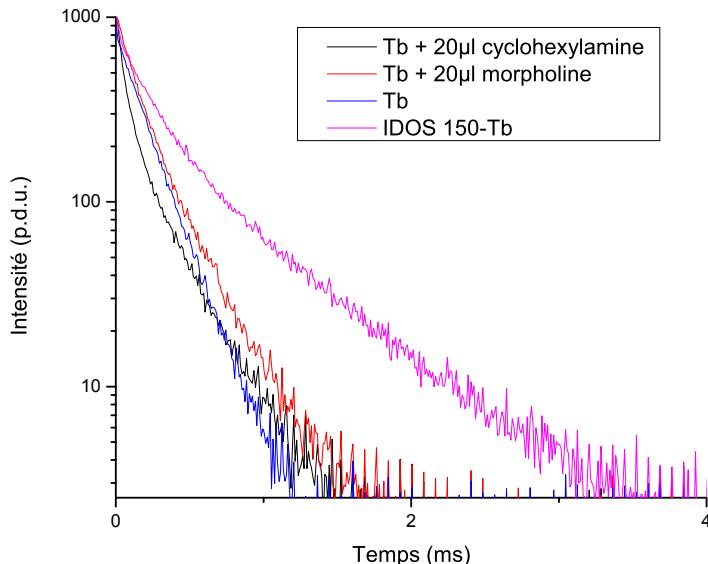


Figure 85 : Courbes de décroissance de mélanges Tb – IDOS 150 – cyclohexylamine – morpholine

Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples, doubles ou triples, les résultats sont regroupés dans la Table 6.

Produit	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ_3 (ms)
TbCl ₃	0,185	-	-
TbCl ₃ + IDOS 150	0,185	0,720	-
TbCl ₃ + cyclohexylamine	0,185	0,0435	0,408
TbCl ₃ + morpholine	0,185	0,0931	0,359

Table 6. Relevé des différentes variables t obtenues lors de la modélisation des courbes de durées de vie pour les mélanges de terbium, morpholine et cyclohexylamine

Il est tout d'abord possible de noter la différence principale entre le terbium seul en solution et le terbium mis en présence d'inhibiteur de dépôts minéraux ou d'inhibiteurs de corrosion. Dans le premier cas, la courbe de décroissance de la luminescence est modélisable par une courbe de décroissance exponentielle simple de formule générale :

$$I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) \quad (\text{Eq. 7})$$

où τ est la durée de vie du luminophore et A est l'ordonnée à l'origine. La valeur de la variable A est directement reliée à la quantité de luminophore et à l'appareillage utilisé pour effectuer les mesures. Dans le second cas, pour modéliser au plus proche les trois courbes obtenues, il est nécessaire d'utiliser une courbe de décroissance exponentielle double (coefficients $C = 0$) ou triple de formule générale :

$$I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau_1) + B \cdot \exp(-t/\tau_2) + C \cdot \exp(-t/\tau_3) \quad (\text{Eq. 8})$$

La valeur de τ_1 est alors fixée à la valeur trouvée pour le terbium libre en solution et il est alors possible d'observer les différences obtenues pour les valeurs

des variables τ_2 et τ_3 lors de l'ajout d'IDOS ou d'inhibiteurs de corrosion. Dans le cas de l'inhibiteur de dépôt IDOS, une décroissance est modélisable avec précision à l'aide d'une double exponentielle. Cette double exponentielle est constituée de la courbe de décroissance du terbium libre en solution dû à l'excès de terbium inséré dans le milieu et de la courbe de décroissance du complexe IDOS-Tb formé.

Dans le cas des inhibiteurs de corrosion, la cyclohexylamine et la morpholine, deux nouvelles durées de vie apparaissent et les courbes de décroissance ne peuvent être modélisées qu'à l'aide d'une exponentielle décroissante triple. La présence d'une décroissance très rapide avec une durée de vie du terbium inférieure à 0,1 ms apparaît ainsi qu'une décroissance plus longue située entre 0,35 et 0,45 ms. La présence d'une durée de vie du terbium inférieure à la durée du terbium libre semble indiquer que les inhibiteurs de corrosion puissent agir comme des quenchers. Dans le même temps, l'apparition simultanée d'une décroissance plus lente semble également indiquer qu'ils puissent agir en tant que complexe du terbium.

E. Mise au point d'un protocole de dosage

Le dosage des inhibiteurs de dépôts sur un site d'exploitation nécessite la mise en place d'un protocole simple et reproductible. Nous avons donc travaillé à la mise au point d'une méthode universelle pour le dosage des inhibiteurs.

Comme nous avons pu le voir précédemment, le pH a une influence sur la complexation des ions lanthanides. Afin de permettre une complexation équivalente quelque soit l'eau de production utilisée, et afin de gommer les différences dues aux fluctuations qui pourraient survenir au cours de la production, nous avons décidé d'utiliser un tampon. Le tampon utilisé est l'HEPES 1X, celui-ci ne gène pas l'analyse en luminescence et permet de fixer le pH de notre milieu à pH 6,5, ce pH étant idéal pour la complexation.

Pour cela une solution de terbium dans l'HEPES 1X est préparée par dilution de 597,75 mg d'HEPES et de 5 mg de $TbCl_3$ dans 500 ml d'eau distillée. Le pH est alors ajusté à 6,5 par ajout d'HCl et de NaOH. On obtient alors une solution de terbium à 10 ppm. La solution révélatrice ainsi créée est volontairement concentrée en ions lanthanides afin d'en assurer leur excès lors du dosage. Les solutions à

tester sont diluées par 10 dans la solution révélatrice afin de procéder à leur dosage. Ceci permet d'atténuer fortement les effets de filtre interne et de diminuer les variations liées à la salinité de l'eau qui influe sur le signal des inhibiteurs marqués.

Les analyses en luminescence constituent le cœur de l'analyse et ont bénéficié d'une grande part d'optimisation. Différents délais, lors de l'analyse en temps résolu, ont été testés. Un délai de 2 ms pour les solutions révélatrices au terbium a été fixé afin d'obtenir le meilleur ratio S/N et ainsi permettre la plus grande linéarité lors du dosage. La solution est excitée à 265 nm, cette longueur d'onde correspond aux bandes d'absorption des inhibiteurs de dépôt et le signal est analysé à 545 nm qui est le pic d'émission le plus intense du terbium.

L'analyse de la solution à tester est donc réduite à deux étapes simples : (i) sa dilution dans une solution révélatrice et (ii) son analyse en luminescence. Ce protocole a été validé pour 3 inhibiteurs de référence dans deux eaux de production différentes (eau du champ pétrolier de Lagrave et eau d'un champ pétrolier qatari). Deux de ces résultats sont présentés Figure 86.

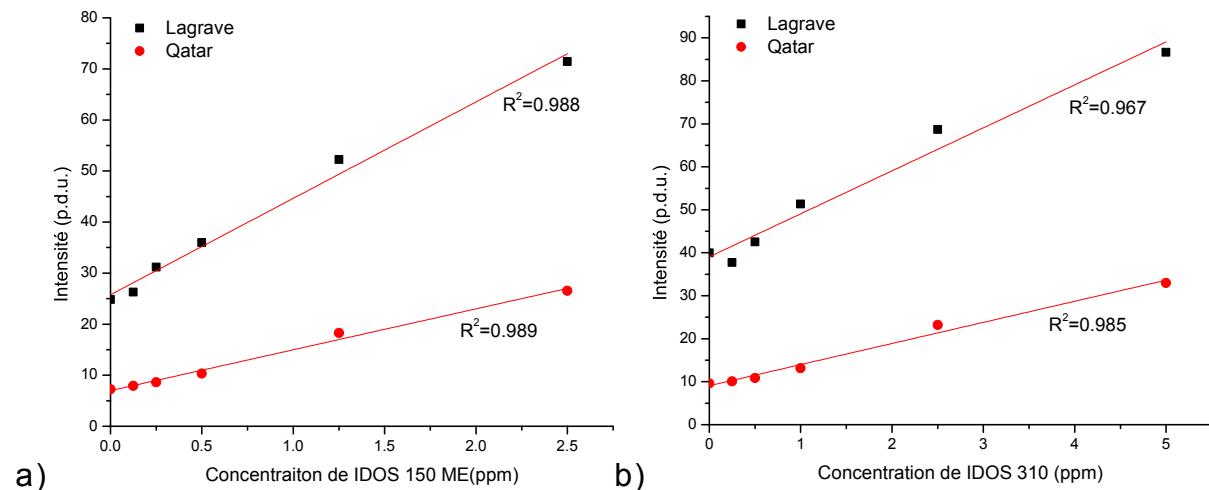


Figure 86. Courbes de dosage de l'IDOS 150 et de l'IDOS 310 dans l'eau de Lagrave et du Qatar –
Délai : 2 ms ; $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$

Comme on peut le voir sur les spectres présentés, le dosage des deux inhibiteurs présentés est linéaire jusqu'à des concentrations inférieures au ppm dans l'eau de Lagrave ou dans l'eau du Qatar. Les différentes impuretés présentes dans ces eaux ne gênent ainsi pas l'analyse.

L'interprétation du signal constitue la partie la plus délicate de ce protocole et nécessite encore quelques études avant d'être parfaitement au point. Les premiers

résultats permettent néanmoins, avec ce protocole, d'obtenir une précision inférieure au ppm.

F. Conclusion

Les premières expériences réalisées sur le dosage des inhibiteurs de dépôts minéraux par fluorescence à temps résolu ont d'ores et déjà montré de nombreux résultats encourageants. Il nous a été possible de prouver la possibilité de détection des inhibiteurs dans une eau de production et ce à des concentrations faibles. L'ensemble des résultats présentés ici nous a permis de valider plusieurs points que sont :

- L'efficacité de complexation dans les conditions d'exploitation d'un ion lanthanide par des traces d'inhibiteur. Cette complexation modifie sensiblement la signature luminescente de l'ion (forme du spectre d'excitation et durée de vie).
- Les complexes formés par les inhibiteurs et les ions lanthanides sont détectables et quantifiables à des concentrations de l'ordre du ppm.
- Il est possible d'identifier les différents inhibiteurs grâce aux spectres d'excitation, d'émission et/ou grâce à leur durée de vie. Ceci rend donc possible la détectabilité de multiples inhibiteurs en simultané.
- Le marquage par inhibiteurs comporte peu d'interaction avec les autres espèces ou additifs testés qui sont présents dans les eaux de production. Ce point est essentiel puisqu'il permet d'assurer un dosage précis.
- Le dosage est sensible à son milieu et particulièrement au type d'eau utilisée. Il nécessitera donc une calibration.

Nous avons pu établir un protocole de dosage des inhibiteurs qui peut être appliqué à de nombreux puits, tout en permettant un dosage correct de la quantité résiduelle d'inhibiteurs.

Bien que de nombreux tests restent encore à réaliser, ces résultats sont très encourageants et ont fait l'objet d'un brevet¹³² déposé en décembre 2013 et présenté Annexe E. Il est possible d'adapter cette technique à de nouveaux inhibiteurs ou de nouveaux composés présents au sein des puits. Les différentes techniques étudiées,

de greffage d'un marqueur luminescent ou de complexation a posteriori, permettent en effet d'envisager le marquage de nombreux composés injectés actuellement au sein des différentes formations géologiques.

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse concerne les traceurs à base de lanthanides et leur utilisation dans un milieu complexe comme le pétrole. Différents traceurs ont ainsi été développés tout au long de cette thèse, chacun d'eux satisfaisant au cahier des charges spécifique défini au préalable en fonction des besoins de chacune des applications, certains présentent même des propriétés originales où les applications restent à définir.

Les traceurs simples, composés de complexes de lanthanides (Eu, Tb, Gd) ont été étudiés dans un premier temps. Nous avons ainsi pu montrer l'intérêt des complexants cycliques (constante de complexation élevée, protection vis-à-vis des molécules de solvant). La détection et/ou la quantification de différents traceurs dérivés du DOTA est possible à des concentrations faibles (concentrations inférieures au ppb) tout en conservant une simplicité de détection. Simplicité dans l'appareillage tout comme dans le principe de détection permettant une détection sans préparation préalable de l'échantillon. Ceci a pu être appliqué également dans des eaux de production "polluées" par des produits possédant une forte luminescence intrinsèque comme c'est le cas des résidus de pétrole.

Dans une seconde partie de ces travaux nous nous sommes intéressés aux traceurs particulaires. Grâce à la synthèse en microémulsion, nous avons encapsulé différentes molécules luminescentes au sein de nanoparticules composées d'un cœur d'or et d'une coquille de silice. Si l'utilisation de ces sondes comme traceur idéal d'injection s'est avéré impossible, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser ces nanoparticules comme traceurs interactifs utilisables au sein des unités de production pétrolière. Un ensemble complexe d'informations sur le puits pouvaient ainsi être récupérées : des informations sur les conditions physico-chimiques telles que la température, le pH, la proportion entre différents solvants, etc. et des informations liées à la perméation et l'interaction avec les différentes roches.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons étendu ce concept d'analyse à un autre cas d'application du domaine de l'exploitation pétrolière. Utilisés judicieusement, les lanthanides ont permis un dosage facile et rapide d'inhibiteurs de dépôts minéraux dans les eaux de production d'un champ pétrolifère.

Un nouveau protocole simple de dosage des inhibiteurs sur site a ainsi été développé. Il pourrait permettre un ajustement plus rapide de la teneur en inhibiteur en cours d'exploitation.

Tous ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le centre de recherche sur l'exploration et la production de la société Total S.A. et ont donné lieu au dépôt de quatre brevets déposés entre 2011 et 2014. Ces brevets sont disponibles en annexes.^{97,118,121,132}

De nombreuses possibilités de développement de ces traceurs restent encore à explorer. Les traceurs complexes sont désormais prêts pour effectuer un test réel sur champ. En continuant des recherches dans cette direction, nous pourrions élargir le développement de traceurs partitionnats, améliorer les limites de détection et de quantification et augmenter le nombre de traceurs disponibles.

La mise au point des traceurs interactifs est également un domaine prometteur. De nombreuses recherches sont encore nécessaires pour comprendre et améliorer le comportement de ces traceurs, pour créer de nouveaux traceurs sensibles à différentes conditions mais également pour modéliser leur action au sein de formations géologiques. Il s'agit d'un domaine nouveau à construire.

L'amélioration de la détection et de la quantification des inhibiteurs de dépôts minéraux est également un chantier prometteur sur lequel il est encore nécessaire d'effectuer de nombreuses études en luminescence sur des cas d'applications réelles pour permettre son utilisation directe sur champ.

Enfin comme cela a pu être évoqué à plusieurs reprises au cours de cette thèse, il existe également de nombreux domaines dans lequel il est possible d'utiliser les différents traceurs développés. Ces traceurs ont pu être adaptés au domaine de l'anti-contrefaçon comme nous avons pu le montrer avec le dépôt d'un brevet sur le marquage de perles de culture de Tahiti également disponible en annexe.⁵

Des études dans le domaine médical, sur le marquage par des anticorps ou sur les modifications d'interfaces pour étudier les interactions cellulaires ont également été réalisées au cours de ces trois années de thèse. Les particules luminescentes créées sont encours de tests avec les équipes de biologie (en particulier à Grenoble et Saint Étienne), nous espérons qu'elles aboutiront prochainement à des résultats et publications.

Nous avons choisi de ne pas présenter dans ce manuscrit ces études, même si tout comme l'eau d'exploitation du pétrole, les fluides biologiques sont aussi des milieux "très complexes".

Perspectives

Les nombreux domaines d'applications utilisant des traceurs laissent entrevoir un très grand nombre de possibilités pour ceux-ci. Les traceurs développés ici peuvent être adaptés à leur environnement, leur résistance en fait des candidats particulièrement intéressants dans le domaine de la forensique ou de l'anti-contrefaçon, domaines dans lesquelles ces traceurs sont déjà en cours de déploiement.

Le développement des *smart* tracers peut également permettre une multiplication de ses applications. Plus particulièrement, le développement de nouvelles conditions détectées par changement de fluorescence (pH, polluants, bactéries, etc.) pourrait permettre d'appliquer ces particulières aux milieux du traitement des eaux, du médical, etc.

La fluorescence constitue un outil simple et efficace qu'il est également possible d'adapter à de nombreuses situations, l'amélioration des techniques de détection pourra également permettre d'élargir les champs d'application.

Enfin les nanoparticules développées constituent de très bons modèles pour l'interprétation de modèles, et ce notamment concernant les transferts d'énergie entre molécules organiques et complexes inorganiques qui sont actuellement à l'étude au laboratoire.

Références Bibliographiques

- (1) Wolkersdorfer, C. *Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines*; 2008; pp. 1–482.
- (2) Arnold, J. R.; Libby, W. F. *Science* **1949**, *110*, 678–680.
- (3) Laurent, S.; Vander Elst, L.; Galaup, C.; Leygue, N.; Boutry, S.; Picard, C.; Muller, R. N. *Contrast Media Mol Imaging* **2014**, *9*, 300–312.
- (4) Zemel, B. *Tracers in the Oil Field*; Elsevier, 1995; pp. 1–515.
- (5) Brichart, T.; Tillement, O.; Panczer, G.; Martini, M. Procédé de marquage de la nacre.
- (6) Serres-Piole, C.; Preud'homme, H.; Moradi-Tehrani, N.; Allanic, C.; Jullia, H.; Lobinski, R. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, *98-99*, 22–39.
- (7) Goodsell, D. S. *Leonardo* **2009**, *42*, 52–57.
- (8) Hill, C.; Amodeo, A.; Joseph, J. V.; Patel, H. R. *Expert Review of Anticancer Therapy* **2008**, *8*, 1891–1897.
- (9) Calvert, J. G. *Pure and Applied Chemistry* **1990**.
- (10) Van Grieken, R.; De Bruin, M. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 2513–2526.
- (11) Fernández-Suárez, M.; Ting, A. Y. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2008**, *9*, 929–943.
- (12) Ding, N.; Zhao, H.; Peng, W.; He, Y.; Zhou, Y.; Yuan, L.; Zhang, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395*, 161–167.
- (13) Henkin, R. E. *Nuclear Medicine*; Mosby, 2006.
- (14) Wu, S.-Y.; Huang, W.-S.; Ho, E.; Wu, E. S. C.; Fisher, D. A. *Pediatr Res* **2007**, *61*, 307–312.
- (15) He, Y.; Zhang, Y.; Wei, C.; Li, C.; Gao, Y.; Liu, R. *Applied Spectroscopy Reviews* **2014**, *49*, 492–512.
- (16) Truillet, C. Nanosondes AGuIX® pour le théranostique, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon, 2013, pp. 1–289.
- (17) Hagan, A. K.; Zuchner, T. *Anal Bioanal Chem* **2011**, *400*, 2847–2864.
- (18) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular fluorescence: principles and applications*; John Wiley & Sons, 2013.
- (19) Armbruster, D. A.; Pry, T. *Clin Biochem Rev* **2008**, *29 Suppl 1*, S49–S52.
- (20) Produits de codage à base de lanthanides, et leurs utilisations. Brevet US WO2011080461A1.
- (21) Chen, Q.; Chen, F.; Yan, Y. *BioResources* **2013**.
- (22) Zhang, R.; Zhao, D.; Ding, H.-G.; Huang, Y.-X.; Zhong, H.-Z.; Xie, H.-Y. *Biosens Bioelectron* **2014**, *56*, 51–57.
- (23) Morlieras, J.; Chezal, J.-M.; Miot-Noirault, E.; Vidal, A.; Besse, S.; Kryza, D.; Truillet, C.; Mignot, A.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Redini, F.; Sancey, L.; Lux, F.; Perriat, P.; Janier, M.; Tillement, O. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3046–3048.
- (24) Shi, H.; He, X.; Wang, K.; Yuan, Y.; Deng, K.; Chen, J.; Tan, W. *Nanomedicine* **2007**, *3*, 266–272.
- (25) Bianchi, A.; Lux, F.; Tillement, O.; Cremillieux, Y. *Magnetic Resonance in Medicine* **2013**, *70*, 1419–1426.
- (26) Sukhanova, A.; Nabiev, I. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2008**, *68*, 39–59.
- (27) Sharma, P.; Brown, S.; Walter, G.; Santra, S.; Moudgil, B. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123-126*, 471–485.
- (28) Altinoğlu, E. İ.; Adair, J. H. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2010**, *2*, 461–477.
- (29) Quickenden, T. I.; Ennis, C. P.; Creamer, J. I. *Luminescence* **2004**, *19*, 271–277.
- (30) da Silva, R. R.; Agustini, B. C.; da Silva, A. L. L.; Frigeri, H. R. *Journal of Biotechnology and Biodiversity* **2013**, *3*.
- (31) Chang, S.; Zhou, M.; Grover, C. *Opt Express* **2004**, *12*, 143–148.
- (32) *Darpa Developing Tech to Detect Counterfeit Microchips in Military Gear*; Wired, 2014.
- (33) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008.
- (34) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent materials*; Springer Verlag, 1994.
- (35) Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*; Wiley, 2008.
- (36) Yang, W.; Zhang, C. G.; Qu, H. Y.; Yang, H. H.; Xu, J. G. *Analytica Chimica Acta* **2004**,

- 503, 163–169.
- (37) Kookmin University Industry Academy Cooperation Foundation, Psi Co., Ltd. Ultra small led and method for manufacturing same. Brevet US EP2704215A2.
- (38) Kalyan Handique, B. S. N. Fluorescence Detector for Microfluidic Diagnostic System. Brevet US US20110210257A9.
- (39) Hercules, D. M. *Fluorescence and Phosphorescence Analysis: Principles and Applications / Ed. David M. Hercules*. New York, NY : Interscience Publishers, c1966. 1966, -1.
- (40) Wang, L.; Yang, C.; Tan, W. *Nano Lett.* **2005**, 5, 37–43.
- (41) Mayer, F.; Zhang, W.; Brichart, T.; Tillement, O.; Bonnet, C. S.; Tóth, E.; Peters, J. A.; Djanashvili, K. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3358–3364.
- (42) Qu, Y.; Han, H.; Zheng, X.; Guo, Z.; Li, Y. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2014**, 195, 252–258.
- (43) Chauhan, V. M.; Hopper, R. H.; Ali, S. Z.; King, E. M.; Udrea, F.; Oxley, C. H.; Aylott, J. W. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2014**, 192, 126–133.
- (44) Caro, P. *Rare Earths*; Editorial Complutense, 1998.
- (45) Härmä, H.; Soukka, T.; Lövgren, T. *Clin. Chem.* **2001**, 47, 561–568.
- (46) Niu, H.; Huang, D.; Niu, C. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2014**, 192, 812–817.
- (47) Dickson, E. F.; Pollak, A.; Diamandis, E. P. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* **1995**, 27, 3–19.
- (48) Lin, Z. Time-resolved fluorescence-based europium-derived probes for peroxidase bioassays, citrate cycle imaging and chirality sensing, 2005.
- (49) *Manual of Fingerprint Development Techniques*; 1986.
- (50) Liu, G.; Jacquier, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*; 2005.
- (51) Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G. *Luminescence spectroscopy of minerals and materials*; Springer, 2005.
- (52) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2007.
- (53) Sastri, V. R.; Perumareddi, J. R.; Rao, V. R.; Rayudu, G. *Modern aspects of rare earths and their complexes*; 2003.
- (54) Bünzli, J.-C. G. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2000.
- (55) Degorce, F.; Card, A.; Soh, S.; Trinquet, E.; Knapik, G. P.; Xie, B. *Curr Chem Genomics* **2009**, 3, 22–32.
- (56) Truillet, C.; Lux, F.; Brichart, T.; Lu, G. W.; Gong, Q. H.; Perriat, P.; Martini, M.; Tillement, O. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114.
- (57) Zhang, H.; Xu, Y.; Yang, W.; Li, Q. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5875–5881.
- (58) Raccourt, O.; Samuel, J.; Poncelet, O.; Szencknect, S.; Tardif, F. *Nanotechnology* **2008**, 704–707.
- (59) Mignot, A.; Truillet, C.; Lux, F.; Sancey, L.; Louis, C.; Denat, F.; Boschetti, F.; Bocher, L.; Gloter, A.; Stephan, O.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Luneau, D.; Novitchi, G.; Figueiredo, L. C.; de Moraes, P. C.; Bonneviot, L.; Albela, B.; Ribot, F.; Van Lokeren, L.; Dechamps-Olivier, I.; Chuburu, F.; Lemercier, G.; Villiers, C.; Marche, P. N.; Le Duc, G.; Roux, S.; Tillement, O.; Perriat, P. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6122–6136.
- (60) Martini, M.; Roux, S.; Montagna, M.; Pansu, R.; Julien, C.; Tillement, O.; Perriat, P. *Chemical Physics Letters* **2010**, 490, 72–75.
- (61) Martini, M.; Perriat, P.; Montagna, M.; Pansu, R.; Julien, C.; Tillement, O.; Roux, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17669–17677.
- (62) Latil, M. *Enhanced Oil Recovery*; Editions OPHYRS, 1980.
- (63) *Enhanced Oil Recovery*; Editions TECHNIP, 1982.
- (64) Amarnath, A. *Enhanced oil recovery scoping study*; Electric Power Research Institute, 1999.
- (65) Satter, A.; Iqbal, G. M.; Buchwalter, J. L. *Practical enhanced reservoir engineering: assisted with simulation software*; 2008.
- (66) Sheely, C. Q. *Journal of Petroleum Technology* **1978**, 30, 194–202.
- (67) Bragg, J. R.; Deans, H. A. Method for determining fluid saturations in reservoirs. 4,090,398, 1978.
- (68) Deans, H. A.; Rice, U. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* **1973**, 255, 211.
- (69) Du, Y.; Guan, L. *Interwell Tracer Tests: Lessons Learned from Past Field Studies*; Society

- of Petroleum Engineers, 2005.
- (70) Bjornstad, T. *Selection of Tracers for Oil and Gas Reservoir Evaluation*; 1991.
- (71) Dai, Z.; Samper, J. *Water Resour. Res.* **2004**, 40, n/a–n/a.
- (72) Guan, L.; Du, Y. *Will Tracer Move the Same Velocity as Its Carrier?*; Society of Petroleum Engineers, 2004.
- (73) Sinha, R. *Simulation of natural and partitioning interwell tracers to calculate saturation and swept volumes in oil reservoirs*; 2003.
- (74) Bjornstad, T. *New Development in Tracer Technology for Reservoir Description*; 1998.
- (75) Asadi, M.; Shook, G. M. *Application of Chemical Tracers in IOR: A Case History*; Society of Petroleum Engineers, 2010.
- (76) Shook, G. M.; Pope, G. A.; Asakawa, K. *Determining Reservoir Properties and Flood Performance From Tracer Test Analysis*; Society of Petroleum Engineers, 2009.
- (77) Ahmad, M.; Tasneem, M. A.; Rafiq, M.; Khan, I. H.; Farooq, M.; Sajjad, M. I. *Appl Radiat Isot* **2003**, 58, 611–619.
- (78) Guan, L.; Du, Y.; Johnson, S. G.; Choudhary, M. *Advances of Interwell Tracer Modelling in Petroleum Industry*; Petroleum Society of Canada, 2004.
- (79) Gardien, C. J.; Pope, G. A.; Hill, A. D. *Society of Petroleum Engineers* **1996**, 925–932.
- (80) Anisimov, L. *The Use of Tracers for Reservoir Characterization*; Society of Petroleum Engineers, 2009.
- (81) Huseby, O.; Valestrand, R.; Nævdal, G.; Sagen, J. *SPE Journal* **2010**, 15, 1 047–1 061.
- (82) Fick, A. *Annalen der Physik* **1855**.
- (83) Knaepen, W. A. I.; Tijssen, R.; van den Bergen, E. A. *SPE Reservoir Engineering* **1990**, 5, 239–244.
- (84) Jin, M.; Jackson, R. E.; Pope, G. A.; Taffinder, S. *Development of Partitioning Tracer Tests for Characterization of Nonaqueous-Phase Liquid-Contaminated Aquifers*; Society of Petroleum Engineers, 1997.
- (85) Jin, M.; Delshad, M.; Dwarakanath, V.; McKinney, D. C.; Pope, G. A.; Sepehrnoori, K.; Tilburg, C. E.; Jackson, R. E. *Water Resour. Res.* **2010**, 31, 1201–1211.
- (86) Hutchins, R. D.; Dovan, H. T.; Sandiford, B. B. *Aqueous Tracers for Oilfield Applications*; Society of Petroleum Engineers, 1991.
- (87) Serres-Piole, C.; Commarieu, A.; Garraud, H.; Lobinski, R.; Preud'homme, H. *Energy Fuels* **2011**, 25, 4488–4496.
- (88) Telang, A. J.; Ebert, S.; Foght, J. M.; Westlake, D. W.; Voordouw, G. *Can. J. Microbiol.* **1998**, 44, 1060–1065.
- (89) Klonis, N.; Sawyer, W. H. *J Fluoresc* **1996**, 6, 147–157.
- (90) Werts, M. H. V.; Hofstraat, J. W.; Geurts, F. A. J.; Verhoeven, J. W. *Chemical Physics Letters* **1997**, 276, 196–201.
- (91) Huseby, O.; energiteknikk, I. F. *Use of natural geochemical tracers to improve reservoir simulation models*; 2005.
- (92) Bjørnstad, T.; Garder, K.; Hundere, I.; Michelsen, O. B. *North Sea Oil and Gas Reservoirs—II*; Buller, A. T.; Berg, E.; Hjelmeland, O.; Kleppe, J.; Torsæter, O.; Aasen, J. O., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1990; pp. 261–270.
- (93) Silva, L. L.; Donnici, C. L.; Ayala, J. D.; Moreira, R. M.; Pinto, A. F., 2009 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 - ISBN: 978-85-99141-03-8
- (94) Chrysikopoulos, C. V.; Kruger, P. *Applied Geochemistry* **1987**, 2, 329–335.
- (95) Axelsson, G.; Florenz, O. G.; Hauksdottir, S.; Hjartarson, A.; Liu, J. *Geothermics* **2001**, 30, 697–725.
- (96) Prodanovic, M.; Ryoo, S.; Rahmani, A. R.; Kuranov, R. V.; Kotsmar, C.; Milner, T. E.; Johnston, K. P.; Bryant, S. L.; Huh, C. *Effects of Magnetic Field on the Motion of Multiphase Fluids Containing Paramagnetic Nanoparticles in Porous Media*; Society of Petroleum Engineers, 2010.
- (97) Perriat, P.; Crowther, N.; Martini, M.; Tillement, O.; Brichart, T.; Agenet, N. Nanotracers for labeling the injection water in oil fields. WO2012/175665, December 27, 2012.
- (98) Ryoo, S.; Rahmani, A. R.; Yoon, K. Y.; Prodanovic, M.; Kotsmar, C.; Milner, T. E.; Johnston, K. P.; Bryant, S. L.; Huh, C. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, 81, 129–144.
- (99) Agenet, N.; Agenet, N.; Perriat, P.; Perriat, P.; Brichart, T.; Brichart, T.; Crowther, N.; CROWTHER, N.; Martini, M.; Tillement, O. *SPE International ...* **2012**, 1–13.

- (100) Sherry, A. D.; Caravan, P.; Lenkinski, R. E. *J Magn Reson Imaging* **2009**, *30*, 1240–1248.
- (101) Wu, S. L.; Horrocks, W. D., Jr. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3724–3732.
- (102) Tóth, E.; Brucher, E.; Lazar, I.; Toth, I. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4070–4076.
- (103) Wang, X.; Jin, T.; Comblin, V.; Lopez-Mut, A.; Merciny, E.; Desreux, J. F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1095–1099.
- (104) Bernhard, C.; Moreau, M.; Lhenry, D.; Goze, C.; Boschetti, F.; Rousselin, Y.; Brunotte, F.; Denat, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7834–7841.
- (105) Horrocks, W. D., Jr; Sudnick, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- (106) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- (107) Van Blaaderen, A.; Van Geest, J.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *154*, 481–501.
- (108) Van Blaaderen, A.; Vrij, A. *Langmuir* **1992**, *8*, 2921–2931.
- (109) Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*; Springer, 1998.
- (110) Corriu, R.; Nguyén, T. A. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*; Editions Ecole Polytechnique, 2008.
- (111) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62–69.
- (112) Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y.-F.; Hu, M. Z.-C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *266*, 346–358.
- (113) Pileni, M.-P. *Nat Mater* **2003**, *2*, 145–150.
- (114) Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 6400–6415.
- (115) Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- (116) Martini, M. Synthesis and optical properties of fluorescein encapsulated in gold (core) / silica (shell) architectures., Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon, 2009, pp. 1–144.
- (117) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. ... *Soc* **1994**.
- (118) Agenet, N.; Perriat, P.; Crowther, N.; Martini, M.; Tillement, O.; Brichart, T. Traceurs fluorescents pour le marquage d“eaux d”injection de champs pétroliers.
- (119) Diedrich, T.; Dybowska, A.; Schott, J.; Valsami-Jones, E.; Oelkers, E. H. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4909–4915.
- (120) Mahon, E.; Hristov, D. R.; Dawson, K. A. *Chem. Commun. (Camb.)* **2012**, *48*, 7970.
- (121) Brichart, T.; Perriat, P.; Crowther, N.; Martini, M.; Tillement, O.; Agenet, N. Tracer fluids with a memory effect for the study of an oil deposit. WO2012175669A1, December 27, 2012.
- (122) Moghadasi, J.; Jamialahmadi, M.; Müller-Steinhagen, H.; Sharif, A. *Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media Resulting From Water Injection*; Society of Petroleum Engineers, 2004.
- (123) Moghadasi, J.; Müller-Steinhagen, H.; Jamialahmadi, M.; Sharif, A. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2004**, *43*, 201–217.
- (124) Bassioni, G. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2010**, *70*, 298–301.
- (125) Collins, I. R.; Jordan, M. M. *Occurrence Prediction And Prevention Of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast And North Sea High Temperature/High Salinity Production Wells*; Society of Petroleum Engineers, 2001.
- (126) Graham, G. M.; Sorbie, K. S.; Boak, L. S.; Taylor, K. *Proceedings of the International Symposium on oilfield chemistry* **1995**, 543–557.
- (127) Speight, J. G.; Speight, J. G. **2002**.
- (128) Chen, Z.; Guo, X.; Qiu, Y.; Guo, X. *Opt. Spectrosc.* **2012**, *113*, 284–287.
- (129) Boak, L. S.; Sorbie, K. *SPE Production & Operations* **2010**, *25*, 533–544.
- (130) Jordan, M. M.; Sjursaether, K.; Edgerton, M. C.; Bruce, R. *Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs.*; Society of Petroleum Engineers, 2000.
- (131) Hermanson, G. *Bioconjugate techniques*; 1996.
- (132) Hurtevent, C.; Baraka-Lokmane, S.; Ordóñez-Varela, J.-R.; Tillement, O.; Brichart, T.; Martini, M. Méthode pour ajuster le taux d'inhibiteurs dans un puits de pétrole ou de gaz. 1363287.

Annexe A : Nanozeolites-LTL with Gd³⁺ deposited in the large and Eu³⁺ in the small cavities as an MR-Optical imaging probe

Magnetic Resonance Imaging

Nanozeolite-LTL with Gd^{III} Deposited in the Large and Eu^{III} in the Small Cavities as a Magnetic Resonance Optical Imaging Probe

Florian Mayer,^[a] Wuyuan Zhang,^[a] Thomas Brichart,^[b] Olivier Tillement,^[b] Célia S. Bonnet,^[c] Éva Tóth,^[c] Joop A. Peters,^[a] and Kristina Djanashvili*^[a]

Abstract: The immense structural diversity of more than 200 known zeolites is the basis for the wide variety of applications of these fascinating materials ranging from catalysis and molecular filtration to agricultural uses. Despite this versatility, the potential of zeolites in medical imaging has not yet been much exploited. In this work a novel strategy is presented to selectively deposit different ions into distinct framework locations of zeolite-LTL (Linde type L) and it is demonstrated that the carefully ion-exchanged Gd/Eu-con-

taining nanocrystals acquire exceptional magnetic properties in combination with enhanced luminescence. This smart exploitation of the framework structure yields the highest relaxivity density ($13.7 \text{ s}^{-1} \text{ Lg}^{-1}$ at 60 MHz and 25 °C) reported so far for aluminosilicates, rendering these materials promising candidates for the design of dual magnetic resonance/optical imaging probes, as demonstrated in preliminary phantom studies.

Introduction

The aluminosilicate frameworks of all zeolites are anionic, due to the presence of tetrahedrally coordinated Al.^[1] The negative charges are usually compensated by loosely bound cations, which are accessible for the surrounding solution due to the porous nature of the zeolites. As a result, a fraction of those ions can be easily exchanged by any cation of choice that fits into the pores. In fact, zeolites in which alkali metal ions were exchanged with rare earth ions have been successfully exploited as cracking catalysts in petrochemical processes.^[2] The fact that rare earth elements and especially the elements of the lanthanide series are also widely applied in medical imaging, drew the attention of researchers from this field towards zeolites as carriers for paramagnetic Gd^{III} ions applied for contrast enhancement in magnetic resonance imaging (MRI).^[3] Such Ln^{III}-loaded zeolite nanoparticles are a versatile tool to overcome sensitivity issues by delivering a high payload of active material with each single particle.^[4] Another advantage of the zeolites is that the compartmentalization of their interior can be used to trap ions in different framework environments.^[5]

This accurate control over the ion locations leads to increased performances of the single components in the zeolite and offers the possibility to combine different imaging modalities in a single probe.^[6] Zeolite-LTL (Linde type L) is an interesting candidate for the design of bimodal imaging probes, because it is composed of both large channels that are well accessible for water and smaller cavities that are isolated from the bulk solvent.^[5] The framework is built up from so-called cancrinite cages (Figure 1 A), which are connected via their upper and lower six-membered rings to form columns (Figure 1 B, I), inter-linked to neighboring columns through oxygen bridges (Figure 1 B, II). This peculiar arrangement creates large channel-like cavities (Figure 1 B, III), which are separated from each other by elliptical eight-membered ring channels (Figure 1 B, IV), parallel to the original columns along the *c*-axis of the crystal. The diameter of the narrowest point of the 12-membered ring "superchannels" (Figure 1 B, III) is 7.1 Å, whereas at the widest point the channel has a free diameter of 12.6 Å (Figure 1 C). Ion exchange in aqueous zeolite-LTL dispersions exclusively takes place in these large channels, as all other cavities are not accessible from the bulk solution.^[7] Nevertheless, loading of the other sites can be realized by thermal treatment of the Ln^{III}-exchanged zeolites. The relocation of the large Ln^{III} into the smaller cavities requires high temperatures, and has to be done carefully in order not to destroy the zeolite framework.^[5] Ln ions once moved into small cages, are locked there and cannot be exchanged or extracted anymore. In contrast, ions in the largest channels are prone to exchange and 90% of which can be extracted by saturated NH₄Cl aqueous solutions within 24 h.

In this study, Eu^{III} was chosen as an optical reporter because of its sharp emission bands in the visible region (570–720 nm).^[8] One of the limiting factors of lanthanides in medical

[a] F. Mayer, W. Zhang, Dr. J. A. Peters, Dr. K. Djanashvili
Department of Biotechnology, Delft University of Technology
Julianalaan 136, 2628 BL Delft (The Netherlands)
Fax: (+31) 152781415
E-mail: k.djanashvili@studelft.nl

[b] T. Brichart, Prof. O. Tillement
Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1
Rue V. Grignard, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

[c] Dr. C. S. Bonnet, Dr. É. Tóth
Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS
Rue Charles Sadron, 45071 Orleans Cedex 2 (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201304457>.

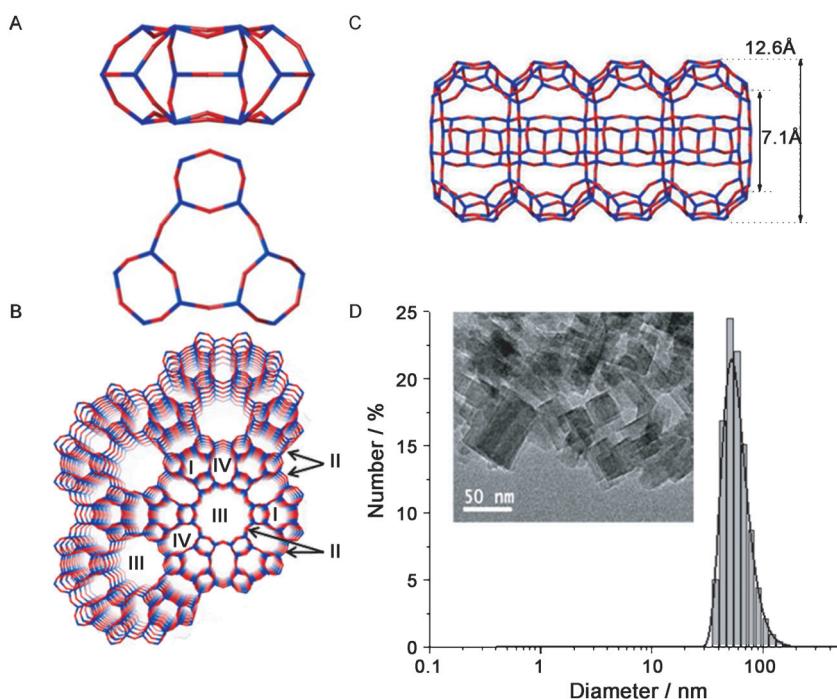


Figure 1. Framework and particle size of zeolite LTL: A) Cancrinite cages (top = view along (100), bottom = view along (001)); B) Detail of the zeolite framework viewed along (001); C) A side view along (100) of the largest channel and its dimensions; D) Hydro-dynamic radius determined by DLS, insert represents a TEM image of zeolite LTL crystals.

imaging is the strong quenching effect of water molecules that are directly coordinated to the luminescent ion. Therefore, we envisioned that the deposition of Eu^{III} in the small cages of the zeolite framework, which are hardly accessible for water molecules, would lead to a dramatic increase of the luminescence intensities and lifetimes. On the other hand, Gd^{III} was chosen as an MRI reporter, since high r_1 relaxivities (increase of the longitudinal water proton relaxation rate in $\text{s}^{-1} \text{mM}^{-1}$) can be achieved with it.^[9] As r_1 is directly proportional to the number of water molecules coordinated to the Gd center (q),

5.2% loading (corresponding to 0.97 Gd^{III} ions per unit cell) is close to complete substitution of the exchangeable alkali ions. The loading did not change substantially upon calcination of the material (Ln-LTL-C), which is not surprising as no ions are extracted during this step and only intra-zeolitic ion migration takes place. To prove this relocation, three different samples were subjected to extensive ion extraction in saturated NH₄Cl solution. The first sample was Gd-loaded (Gd-LTL-L), and the next two were calcined for 6 h at 400 or 600 °C (Gd-LTL-C). Before extraction, all three samples had the same Gd^{III} content.

Table 1. Preparation and studies on the properties of double loaded zeolite LTL.

	Ln-LTL-L	Ln-LTL-C ^[a]	Ln-LTL-E	Ln-LTL-R	Gd-AlTUD1 ^[16a]	Gd-NaY ^[14]
loading [wt %] ^[b]	5.2 (5.2/0)	5.0 (1.7/3.3)	3.3 (0.0/3.3)	7.9 (4.6/3.3)	3.8	5.0
Si/Al ratio	3	3	3	3	3.5	1.6
$q^{[c]}$	6.1	6.1/0.9	0.9	6.1/0.9	3.6	7
$W^{[20]}$	15	32	–	–	94	13
r_1 [$\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$] ^[d]	37.8	17.8	8.9	43.8 ^[e]	30.0	12.0
r'_1 [$\text{g}^{-1} \text{Ls}^{-1}$] ^[d]	12.5	5.7	1.9	13.7 ^[e]	7.3	3.8
τ_m [ns]	0.19	–	1660	–	0.27	625
τ_{zeo} [μs]	0.01	–	0.01	–	< 10	33
τ_v [ps]	26.0	–	9.2	–	48	22
Δ^2 [10^{19} s^2]	3.8	–	2.9	–	1.2	5.1
$\ln 1/T_{2e} [\text{s}^{-1}]^{[f]}$	22.1	22.2	–	–	22.30	22.64
$\ln 1/T_{2e} [\text{s}^{-1}]^{[g]}$	22.4	21.6	–	–	22.10	22.63
I _{@615nm} (p.d.u.)	120	538	718	415	–	–

[a] 6 h at 600 °C. [b] Total lanthanide loading, between brackets the ratio Gd/Eu determined by BMS (for Gd-LTL) and by EDX (see Figure S1 in the Supporting Information). [c] Determined by luminescence decay of Eu-LTL. [d] 60 MHz, 25 °C. [e] Eu in the small, Gd in the big cavities; [f] Determined from EPR line widths at 0.34 T. [g] Calculated with best fit parameters.

loading of Gd^{III} into the big pores of zeolite-LTL pre-loaded with Eu^{III} into the small cages offers an elegant approach for the exploitation of the unique physical properties of each of these lanthanides in combination with the zeolite-LTL framework for the design of a bimodal optical/MRI probe.

Results and Discussion

Loading of zeolite-LTL with lanthanide ions

For the ion exchange, it turned out to be sufficient to stir Na-LTL crystals in an aqueous solution of LnCl₃ for 24 h. In this way, loadings up to 5.2 wt% of Ln^{III} into the zeolite (Table 1, Ln-LTL-L) could be achieved. Since only 3.6 alkali ions per unit cell are located in the large channels,^[5] the theoretical maximum exchange capacity for Gd^{III} ions is 6.4 wt%.

In this context, the achieved

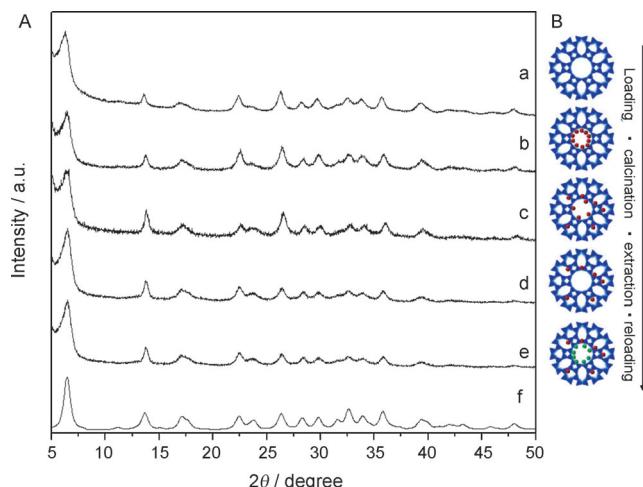


Figure 2. A) XRD patterns of the zeolite framework after different steps of the loading procedure (shown schematically in B). a) initial material (K-LTL), b) after loading with Ln^{3+} ions (Ln-LTL-L), c) calcination at 600°C (Ln-LTL-C), d) extraction of the Ln(red)-ions remaining in the supercage (Ln-LTL-E), and e) reloading of the LTL with Ln(green)-ions (Ln-LTL-R). The last diffractogram f) represents the powder pattern as it was calculated from the database of zeolite structures for the Linde Type L framework with a wavelength of 1.7889 \AA ($\text{Co}_{\text{K}\alpha}$) and $U=0.5$ for the peak width adjustment.^[1c]

of 5 wt%, but after extracting for 72 h the Gd^{3+} loading was determined to be 0.48, 2.29, and 3.30% (Gd-LTL-E), for the three samples respectively, showing that only after calcination a considerable amount of Gd^{3+} is retained during the extraction step. The influence of the temperature on the migration of the ions is illustrated by the fact that after an increase of the temperature from 400 – 600°C , the amount of the migrated ions increased from 2.3 to 3.3 wt%. A subsequent reloading (analogous to the first loading step) yielded materials in which the Gd^{3+} loading was increased by 4.6% (Gd-LTL-R), which is comparable to the first loading step, indicating that in all cases the large cavities are available for reloading. After each step, X-ray diffraction patterns were recorded, to demonstrate the integrity of the zeolite structure (Figure 2). The amount of Gd^{3+} present in the zeolite framework after each step was determined by bulk magnetic susceptibility (BMS)^[10] measurements on aqueous suspensions. From the mass of the dispersed zeolite, the loading was calculated (Table 1). The loading-relocation-extraction procedure is not limited to Gd^{3+} , but was also successfully applied to introduce Eu^{3+} to the different framework environments. The harsh conditions needed to extract Ln^{3+} ions from the framework indicate the strength of the ion absorption in the zeolite. Under all conditions needed for the here presented investigations, no leaching of Gd^{3+} ions could be detected. Additionally, the leaching was investigated within the pH range from 4 to 8, as well as in the presence of phosphate ions (Table S1 in the Supporting Information). Only the value obtained for the sample incubated for 24 h at pH 4 in HCl solution was above the detection limit of $4 \mu\text{M}$ of the colorimetric assay. Clearly, the feasibility of these materials for medical or biological applications will require a more detailed leaching study under physiological conditions, as well as the decoration of the surface with organic moieties along with a thorough toxicology study.

Luminescence study

Dispersions of Ln-LTL-L, Ln-LTL-C, and Ln-LTL-E ($\text{Ln}=\text{Eu}$ and Gd) in water were investigated with respect to their photo-physical properties. The luminescence intensities for both Gd^{3+} - and Eu^{3+} -loaded samples increased upon calcination, and even further after the extraction step (Figure 3A and Figure S2 in the Supporting Information). This effect was accompanied by an increase in the luminescence decay lifetime. Both phenomena can be explained by the decrease of the amount of water

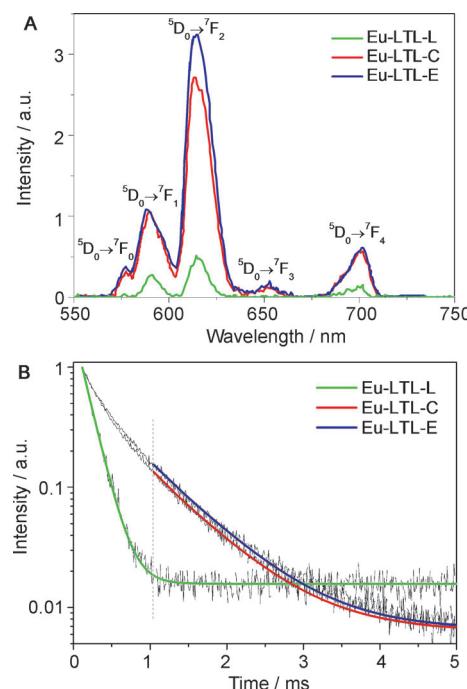


Figure 3. The optical properties of Eu^{3+} loaded zeolite LTL. A) Emission spectra of Eu-LTL-L, Eu-LTL-C, and Eu-LTL-E samples obtained in time-resolved mode with a delay of 0.1 ms and an averaging time of 0.1 s. B) Normalized luminescence decay profiles of Eu-LTL-L, Eu-LTL-C, and Eu-LTL-E dispersions, the smooth lines represent the fits that were used to calculate q values, using the data above 1 ms for Eu-LTL-C and Eu-LTL-E.

molecules in the first coordination sphere of the lanthanide ions leading to a reduction of possible nonradiative decay pathways.^[11] To get an insight into the different coordination behavior, the luminescence lifetimes were used to determine the number of water molecules in the first coordination sphere of Eu^{3+} ions in either location (Figure 3B). From the fitting of the decay curves, the average q values were evaluated to be 6.2, 0.9, and 0.8 for Eu-LTL-L, Eu-LTL-C, and Eu-LTL-E, respectively. To exclude contributions from the fast decaying ions in the large channels, the obtained curves for LTL-C and LTL-E samples were only fitted for lifetimes >1 ms. Thus, the q values reported for those samples only represent the Eu^{3+} ions in the small cages. To reproduce the complete decay curves, a bi-exponential fit with one decay constant fixed to the value obtained for Eu-LTL-L (0.158 ms) resulted in functions that fit the whole curve with adjusted R_2 values >0.99 and a second decay constant that was identical with that obtained from the

mono-exponential fit >1 ms. Going from Eu-LTL-C to Eu-LTL-E, the ratios of the pre-exponential factor changed in favor of the longer decaying function, showing that the amount of Eu^{III} ions in the big cage was reduced during the washing procedure.

Relaxivity study and MRI performance

As mentioned above, to optimally exploit the imaging performance of Gd^{III} and Eu^{III} in zeolite-LTL, the latter should be localized in the small cages to reduce the luminescence quenching by water, whereas the MRI performance of Gd^{III} profits from the high q values in the large channels. These effects are illustrated in Figure 4. However, coordinated water is not the only parameter influencing r_1 . Other parameters that govern

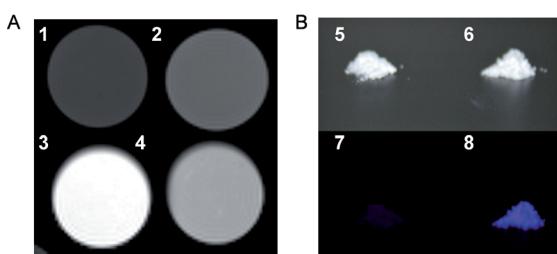


Figure 4. Dual-imaging performance of Gd- and Eu-loaded LTL-zeolite. A) T_1 -weighted MR images (7 T, 25 °C) of phantoms formed by four pellets containing 1) 1% aqueous xanthan, 2) Milli-Q water, 3) Gd-LTL-L, and 4) Gd-LTL-E (4) suspended in 1% xanthan at Gd concentration of 0.5 mM; B) Photographic images of solid powders of Eu-LTL-L (5, 7) and Eu-LTL-E (6, 8) under daylight (upper panel) and UV-light of 258 nm (lower panel).

the relaxivity were evaluated by using ^1H nuclear magnetic relaxation dispersion (^1H NMRD) spectroscopy of aqueous dispersions of Gd-LTL-L and Gd-LTL-E (see Table S2 in the Supporting Information) stabilized with 1% xanthan gum. The ^1H NMRD profiles were recorded at different temperatures (Figure S3 in the Supporting Information) from 25 to 50 °C, but for the fittings only the results at 25 °C were used, because at higher temperatures a slight decrease of r_1 was observed over time. A more detailed study (Figure S5 in the Supporting Information) revealed that this effect can be attributed to the presence of xanthan.

The relaxivities of Gd-LTL-L appear to be substantially higher than those of the previously studied Gd^{III}-loaded NaY zeolite

with similar Gd^{III} contents (Figure 5 A). The trend of r_1 to decline with the Larmor frequency up to 1 MHz rather than being constant, as usually observed, can be explained by a contribution of the zeolite to the relaxivity due to the long correlation time modulation of the dipole–dipole relaxation of the protons of relatively immobile water molecules adsorbed on the surface of the zeolite particles.^[12] Similar phenomena have previously been observed in the NMRD profiles of Gd chelates grafted to hydroxyapatite and TiO₂ particles.^[13] By contrast, the low field parts of the NMRD profiles for the Gd-LTL-E are perfectly horizontal. Most likely, the strong adsorption of water to the surface of loaded zeolite particles involves silanol groups, which are removed during calcination. Thus, for the fitting of the obtained ^1H NMRD data, a fraction of the silica profile reported by Gillis et al.^[12] was subtracted and the magnitude of that fraction was iterated until the low-field part of the resulting profile was horizontal up to a Larmor frequency of about 1 MHz. The resulting profiles are represented in Figure 5 B. The local maxima at about 60 MHz in the NMRD profiles of the systems under study are typical for systems with relatively long rotational correlation times (τ_R). Equation (5) (in the Experimental Section) shows that r_1 is proportional to q , which explains the substantial decrease in r_1 upon calcination of Gd-LTL-L. During the calcination, a loss of five water molecules in the first coordination sphere of the Ln^{III} ion occurs. In contrast, r_2 is not depending on q and is similar for Gd-LTL-L and Gd-LTL-E with 93 and 72 s⁻¹ mM⁻¹ (7 T, 25 °C), respectively. This leads to r_2/r_1 ratios of 3.4 for the loaded versus 22.0 for the extracted material, with the former value being between 1 and 10 as required for optimal performance as positive contrast agents.^[3e]

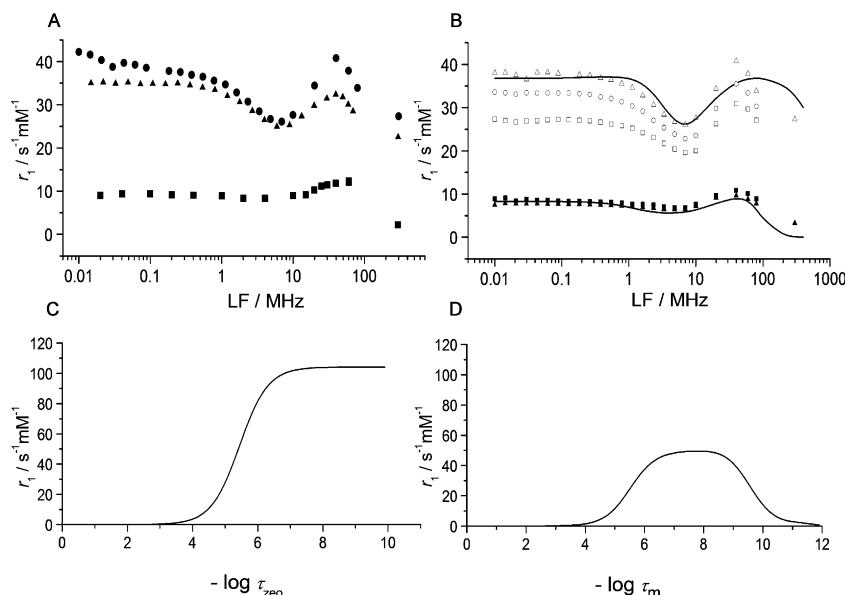


Figure 5. A) ^1H NMRD profiles of Gd-LTL-L (●, 5.18% loading, 25 °C), Gd-Al-TUD1 (▲, 3.8% loading, 25 °C)^[3e] and Gd-NaY (■, 5% loading, 25 °C).^[16a] B) ^1H NMRD profiles of the Gd-LTL-L (open symbols) and Gd-LTL-E (filled symbols) at 25 °C (triangles), 37 °C (circles), and 50 °C (squares) after correction for the silica contribution. The curves were calculated with best-fit values, tabulated in Table 1. Simulation of r_1 as a function of C) τ_{zeo} (fixed $\tau_m = 6.5 \times 10^{-10}$ s) and D) τ_m (fixed $\tau_{\text{zeo}} = 6.6 \times 10^{-8}$ s) using Equations (1)–(5), assuming $\tau_R > 10^{-8}$ s, $\tau_v = 1.4 \times 10^{-11}$ s, $\Delta^2 = 2.1 \times 10^{19}$ s⁻², $w = 15$,^[20] and $q = 6$.

¹H NMRD profiles are influenced by a large number of parameters, which makes the quantitative evaluation of these data a difficult task. Therefore, several constraints were introduced. The values of q were fixed at six and one for Gd-LTL-L and Gd-LTL-E, respectively, which are the values determined by the luminescence decay of the corresponding Eu^{III}-loaded samples. As we have demonstrated that for zeolites, r_1 is independent of τ_R implying that $\tau_R \geq 10^{-8}$ s; hence τ_R was fixed to 10^{-8} s.^[14] Further constraints could be derived from the peculiar temperature dependence of the relaxivities (Figure 5B), which appears to be opposite for Gd-LTL-L and Gd-LTL-E: for the former, r_1 decreases with temperature, whereas it increases for the latter. The parameters mainly determining the temperature dependence of r_1 are the residence time of the water molecules in the first coordination sphere of Gd^{III} (τ_m) and that of the water molecules inside the zeolite (τ_{zeo}). Evidently, both residence times decrease with increasing temperature meaning that the exchange rates speed up. Two characteristic simulations of the dependence of r_1 on τ_{zeo} and τ_m are displayed in Figure 5C and D. An inspection of these curves shows that the temperature dependencies can only be explained if $\tau_m < 10^{-9}$ s for Gd-LTL-L and $> 10^{-7}$ s for Gd-LTL-E. Furthermore, the decrease of r_1 with temperature for Gd-LTL-L requires that the temperature effect due to τ_{zeo} is small, thus either $\tau_{zeo} > 10^{-4}$ or $< 10^{-8}$ s. The former possibility can be excluded, since that cannot explain the high relaxivities observed for Gd-LTL-L. Based on these considerations τ_{zeo} was fixed at 10^{-8} s and τ_m was constrained to $< 10^{-9}$ s for Gd-LTL-L and to $> 10^{-7}$ s Gd-LTL-E. Finally, further constraints were imposed by performing the fittings of the NMRD profiles simultaneously with EPR line widths (Figure S4 in the Supporting Information) by using a set of equations derived previously.^[14] A two-step model was applied taking into account 1) the exchange of Gd^{III}-coordinated water molecules with "free" water molecules inside the zeolite particles and 2) the exchange of "free" water molecules between the outside and inside of the zeolite particles.^[14] The details are given in the Experimental Section.

Reasonable fits were obtained, particularly considering the crudeness of the model applied. The best-fit values of the variable parameters are compiled in Table 1 and the NMRD profiles calculated with these values are represented as curves in Figure 5B. The best-fit values of the parameters governing the transversal electronic relaxation rate ($1/T_{2e}$), τ_v and Δ^2 , are in the range usually observed for Gd^{III} complexes resulting in values of $1/T_{2e}$ that are in good agreement with the values measured by EPR at 0.34 T (Table 1 and Figure S4 in the Supporting Information). Interestingly, in comparison with reported Gd-NaY, the τ_m of the presented Gd-LTL-L sample is extremely low.^[14] The very high water exchange rate between the interior and exterior of Gd-LTL compared to that of Gd-NaY (τ_{zeo} two orders of magnitude smaller) is surprising, since both zeolites have 12-membered ring entrance windows with minimum diameters of 7.1 and 7.4 Å, respectively. Most likely the linear channels are the reason for this fast diffusion within the material. This is corroborated by intracrystalline self-diffusivity measurements by Caro et al., who demonstrated the water mobility in zeolites NaX and NaY with three-dimensional chan-

nel structures to be less than that in zeolite ZSM-5 with a linear channel structure.^[15] The exchange rate of Gd-LTL is about as fast as for mesoporous materials^[16] that have channels with diameters of 1–20 nm. Accordingly, both materials have comparable ¹H NMRD profiles with high relaxivities in comparison to the Gd-NaY zeolites (Figure 5A). However, the here presented Gd-LTL material is favorable for application as an MRI contrast agent in contrast to Gd-ALTUD-1, which showed significant leaching of Gd^{III}. It should be noted that relaxivities expressed in $s^{-1} \text{ mm}^{-1}$ do not give a good impression of the efficacy of these materials as MRI contrast agents, due to the difference in loading. Therefore, it is more useful to express them in $s^{-1} \text{ Lg}^{-1}$ material. Reloaded Gd-LTL-R has a relaxivity density of $13.7 \text{ s}^{-1} \text{ Lg}^{-1}$ at 60 MHz and 25 °C, which is about a factor of two higher than the values for the best zeolitic systems reported up to now (Table 1). This unmatched relaxivity density is also significantly higher than the one of clinically applied Gd^{III}-DOTA ($6.6 \text{ s}^{-1} \text{ Lg}^{-1}$ @ 20 MHz, 25 °C).

Conclusion

This work demonstrates interesting photophysical as well as magnetic properties of nanozeolite-LTL acquired upon its loading with Eu^{III} and Gd^{III} ions in the small and big cavities, respectively. The high MRI performance can be explained by the fastest water exchange that was found in zeolitic systems up to now, while the enhanced luminescence could be achieved by the efficient isolation of the Eu^{III} ions from water molecules in the first coordination sphere. Based on these findings, nanozeolite-LTL is an interesting candidate for the development of high performance dual imaging probes, with the potential to be extended for radioisotopes for imaging and/or therapy. However, before the first *in vivo* studies can be started, more biological tests will be necessary, including cell toxicity and uptake studies. Functionalization of the surface with organic groups will also be investigated to further improve the stability and biocompatibility of this promising system.^[17]

Experimental Section

Zeolite loading (Ln-LTL-L)

The obtained K-LTL zeolite was first ion-exchanged with NaCl. This was done in order to obtain Na-LTL, which is supposed to be more active in the ion-exchange with Ln^{III} ions. For this purpose, K-LTL (1 g) was stirred in NaCl solution (20 mL, 1 M) for 20 h. After finishing the exchange, the sample was centrifuged and the solid was washed with water (3 × 20 mL), re-dispersed in the corresponding Ln-containing solution (15 mL, 80 mM) at pH 5.5, and stirred for 24 h. After this procedure, the dispersion was dialyzed against water (3 × 1 L). The obtained solution was freeze dried and the resulting powder was collected as Ln-LTL-L sample.

Ion relocation (Ln-LTL-C)

The ion relocation was done in a standard calcination oven. The Ln-LTL-L samples were put in porcelain crucibles and heated to 100 °C at a rate of 1°C min^{-1} in order to allow the water in the zeolite to escape slowly without damaging the structure. Then the

samples were heated to the desired temperature (400 or 600 °C) at a rate of 10 °C min⁻¹. After reaching the temperature, it was kept constant for 6 h. Then the oven was turned off and left to cool to room temperature. The calcined zeolites were stored in ambient atmosphere for rehydration and they were named Ln-LTL-C.

Extraction (Ln-LTL-E)

Ln-LTL-C samples (1.4 g) were dispersed in saturated aqueous NH₄Cl solution (15 mL). After stirring for 72 h the dispersion was centrifuged and the solid was washed with water (3 × 20 mL). The re-dispersed sample was then freeze dried to obtain the final Ln-LTL-E product. A detailed investigation indicated that the extraction was already finished after 24 h. Already after this short period more than 90% of the Ln ions were extracted and no change in the following 48 h could be found. This material could be reloaded with another or the same lanthanide according to the above described loading procedure. The NaCl exchange step was not repeated in the second round of loading, because it can be expected that there are only loosely bound NH₄⁺ ions present in the channels. The obtained reloaded material was named Ln-LTL-R.

Stability

To investigate the extent of leaching of Gd^{III} ions from the framework, a defined amount of Gd-LTL-L was dispersed in 5 mL of aqueous medium and sonicated for 10 min in an ultrasonic bath. The dispersions were divided into four portions and kept in a thermo-shaker at 37 °C for 24 h. After the incubation time, the zeolite dispersion was centrifuged at 13.2 k rpm and the supernatant was tested for free Gd^{III} ions in a colorimetric assay.^[18] Briefly, the supernatant (100 µL) was thoroughly mixed with a freshly prepared acetate buffered xylenol orange solution (1 mL). Then the absorption spectrum was measured in the spectral range from 350 to 600 nm. The ratio of the absorptions at 573 and 433 nm was calculated and used to determine the Gd^{III} concentration by means of a calibration curve, measured in the same way with Gd^{III} stock solutions of known concentrations. The detectable concentrations of Gd^{III} were in a range of 4 to 50 µM with an error of ± 2.5 µM. All experiments were repeated in triplicate. The initial Gd^{III} concentration in the Gd-LTL-L dispersions was calculated from the amount of zeolite that was subjected to extraction and the concentration of free Gd^{III} that was found in the supernatant after the extraction.

¹H NMRD profiles

For the measurements of the NMRD profiles, defined amounts of loaded and extracted zeolites were dispersed in water containing 1% xanthan gum to stabilize the dispersion for the time of the measurement. Some characteristics of these samples are summarized in Table S2 (in the Supporting Information). Prior to the fitting procedure, the obtained profiles had to be corrected for the contribution of the zeolite framework. Therefore, a fraction of the NMRD profile of pure silica, as it was published by Gillis et al.^[12] was subtracted from the obtained data in such a way that the first part of the resulting profile (up to 1 MHz) was constant. The profiles as obtained and after the correction are shown in Figure S3 (in the Supporting Information) and Figure 5B, respectively. In zeolitic systems studied until now, the diffusion of water from the interior of the zeolite to the bulk limits the relaxivity, and this requires additional parameters to be taken into account for the analysis of the NMRD data. Therefore, we have previously developed a two-step model (Figure S6 in the Supporting Information).^[14] First, the relaxivity of the water inside the zeolite nanoparticles ($T_{1\text{zeo}}$) is derived by con-

sidering the exchange between water molecules in the first coordination sphere of Gd^{III} and free water molecules inside the zeolite [Eq. (1)]. Here, w is the number of free water molecules (not bound to Gd^{III}) inside the zeolite per Gd^{III} ion and $T_{1\text{m}}$ is the longitudinal relaxation time of inner sphere water protons, which is given by the Solomon–Bloembergen–Morgan equation [Eq. (2)].^[19]

$$\chi = \frac{1}{T_{1\text{zeo}}} = \frac{\frac{q}{w}}{\tau_m + T_{1\text{m}}(1 + \frac{q}{w})} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_{1\text{m}}} = \frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2h^2 \gamma_s^2 \gamma_i^2}{r_{\text{GdH}}^2} S(S+1) \left(\frac{3\tau_{d1}}{1 + \omega_s^2 \tau_{d1}^2} + \frac{7\tau_{d2}}{1 + \omega_s^2 \tau_{d2}^2} \right) \quad (2)$$

Here, r_{GdH} is the effective distance between the Gd^{III} electron spin and the water protons, γ_s and γ_i are the electron and proton gyromagnetic ratios, respectively, and τ_{di} is given by $\tau_{di}^{-1} = \tau_m^{-1} + \tau_R^{-1} + T_{ie}^{-1}$ ($i=1,2$). The electronic relaxation rates (T_{ie}) are approximated by Equations (3) and (4), in which ω_s is the Larmor frequency, Δ^2 is the trace of the square of the zero field splitting (ZFS) tensor, and τ_v is the correlation time for the modulation of ZFS.

$$\frac{1}{T_{1e}} = 1/25 \Delta^2 \tau_v [4S(S+1) - 3] \left(\frac{1}{1 + \omega_s^2 \tau_v^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_s^2 \tau_v^2} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_{2e}} = \Delta^2 \tau_v \left(\frac{5.26}{1 + 0.372 \omega_s^2 \tau_v^2} + \frac{7.18}{1 + 1.24 \omega_s^2 \tau_v^2} \right) \quad (4)$$

In the second step, the exchange of water between the inside of the zeolite and the bulk by the diffusion through the zeolite channels is considered. This enables the propagation of the relaxation enhancement from the interior of the material to the bulk water outside. If the chemical exchange between protons in two magnetically distinct environments (inside and outside the zeolite) takes place under highly dilute conditions of the paramagnetic entities, Equation (5) can be derived for the overall longitudinal relaxivity.

$$r_1 = \frac{w+q}{55500} \left(\frac{1}{T_{1\text{zeo}} + \tau_{\text{zeo}}} \right) \quad (5)$$

Here, τ_{zeo} is the residence lifetime of water protons inside the zeolite. The contribution of water molecules diffusing along the paramagnetic center without being bound to it (the outer sphere contribution) can be neglected for both the exterior and the interior of the investigated materials, because the contribution of this mechanism to the overall relaxivity has been shown to be small for zeolite-immobilized Gd^{III}, particularly at Larmor frequencies higher than 0.1 MHz. This model has been validated for several zeolitic systems.^[3d, 16a] For the fitting procedure of the obtained NMRD data, the following limitations and constraints were applied. The distance r_{GdH} was fixed at 3.1 Å, E_v at 1 kJ mol⁻¹, q at the values obtained from the luminescence decay experiments ($q=1$ and 6 for the extracted and loaded sample, respectively), and w at the values calculated from the known total amount of water in the zeolites and from the Gd loading.^[20] Furthermore, the correlation times τ_m and τ_{zeo} were limited by the boundaries discussed in the manuscript. Attempts to fit the data with correlation times outside these boundaries led to unsatisfactory fits and/or to unrealistic values for the variable parameters, such as negative activation energies. It may be expected that τ_{zeo} is the same for calcined and uncalcined Gd-LTL and it should be smaller than 10⁻⁷ s. Since Figure 5C shows that under these conditions τ_{zeo} has almost no influence on r_1 , its value was fixed at 10⁻⁸ s. Finally, we have included in the fittings some values of transverse electronic rates (1/T_{2e}) as obtained from EPR peak-to-peak line widths (Figure S4 in the Supporting Information) with Equation (6), in which μ_B is the Bohr

magneton, g_L the electron Landé factor, \hbar the Planck constant, and ΔH_{pp} the peak-to-peak line width.

$$\frac{1}{T_{2e}} = \frac{g_L \mu_B \pi \sqrt{3}}{\eta} \Delta H_{\text{pp}} \quad (6)$$

Although the number of variables was still substantial, the obtained best-fit values turned out to be reasonable. They are compiled in Table 1 and NMRD profiles calculated with these values are represented as curves in Figure 5B. For comparison, some previously determined data on Gd^{III}-loaded zeolite NaY and mesoporous material AITUD-1 are included in Table 1. The best-fit values of the parameters governing the transversal electronic relaxation rates, τ_v and Δ^2 , are in the range usually observed for Gd^{III} loaded zeolites.^[3d, 14, 16] The values of $1/T_{2e}$ measured by EPR at 0.34 T (9.77 G) are in a good agreement with the best-fit values (see Table 1). The values for τ_m are very small compared to that of Gd-NaY with a comparable loading. In Gd-NaY systems, the water exchange process in the zeolite supercages speeds up substantially upon increasing the Gd^{III} loading, which is a consequence of the increase of the Gd^{III} concentration inside the zeolite cavities, which makes the probability of a water molecule being located in the inner coordination sphere of the Gd^{III} ion higher. In the studied Gd-LTL-L system presented here, the residence time of water inside the zeolite (τ_{zeo}) is so short that in this case the exchange process is probably not limited to the water inside the zeolite nanoparticles. For the Gd-LTL-E sample, however, the value for τ_m is rather large, which may be rationalized by the locked location of the Gd^{III} ions after calcination. Assuming that the exchange follows a dissociative mechanism, the encapsulation may lead to a relatively high steric strain on the remaining bound water molecule and, consequently, lead to a relatively large free enthalpy gap between the ground state and the eight-coordinate transition state and thus to a relatively slow water exchange rate.

Acknowledgements

This research was performed in the framework of the EU COST Action TD1004, "Theranostics Imaging and Therapy: an Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery" and supported by: the Dutch Ministry of Economy of the Province of Zuid-Holland (F.M., the 3Binding project "Imaging, Interpretation and Therapy; Innovation in Nuclear Diagnostics and Therapy Health Care"), China Scholarship Council (W.Z.), and the Netherlands Organization for Scientific Research (K.D., NWO Veni grant 722.012.009). The authors thank Prof. W. R. Hagen (TU Delft) for the EPR measurements, F. Szeremeta and S. Méme (CNRS, Orléans, FR) for the MR images, and Dr. H. S. Figueiredo and Prof. I. Correia Neves (Braga, PT) for exploratory experiments.

Keywords: bimodal imaging · ion relocation · lanthanides · luminescence · relaxivity · zeolites

- [1] a) J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam (The Netherlands), **2007**; b) H. van Bekkum, H. W. Kouwenhoven in *Zeolite Manual for the Organic Chemist*, Mijnbestseller.nl, **2012**; c) XRD profiles of Linde Type L framework are available at <http://www.iza-online.org/>, **2014**.
- [2] J. Scherzer, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, *31*, 215.
- [3] a) K. J. Balkus, D. A. Sherry, S. W. Young, (The University of Texas System, USA), US5122363, **1992**; b) D. L. Rubin, K. L. Falk, M. J. Sperling, M. Ross, S. Saini, B. Rothman, F. Shelloch, E. Zerhouni, D. Stark, E. K. Outwater, U. Schmiedl, L. C. Kirby, J. Chezmar, T. Coates, M. Chang, J. M. Silverman, N. Rofsky, K. Burnett, J. Engel, S. W. J. Young, *Magn. Reson. Imaging* **1997**, *7*, 865; c) S. W. Young, F. Qing, D. Rubin, K. J. Balkus, J. S. Engel, J. Lang, W. C. Dow, J. D. Mutch, R. A. Miller, *Magn. Reson. Imaging* **1995**, *5*, 499; d) É. Csajbók, I. Bánya, L. Vander Elst, R. N. Muller, W. Zhou, J. A. Peters, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4799; e) J. A. Peters, K. Djanashvili, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1961.
- [4] S. Aime, C. Cabella, S. Colombatto, S. Geninatti Crich, E. Gianolio, F. J. Maggioni, *Magn. Reson. Imaging* **2002**, *16*, 394.
- [5] P. A. Newell, L. V. C. Rees, *Zeolites* **1983**, *3*, 22.
- [6] L. Frullano, T. J. Meade, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 939.
- [7] R. M. Barrer, J. Villingen, *Z. Kristallgr.* **1969**, *128*, 352.
- [8] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
- [9] a) A. E. Merbach, L. Helm, É. Tóth in *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, 2nd ed. (Eds.: A. E. Merbach, É. Tóth), John Wiley & Sons, Chichester, **2013**, pp. 25–81; b) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, 2293.
- [10] D. M. Corsi, C. Platas-Iglesias, H. van Bekkum, J. A. Peters, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 723.
- [11] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334.
- [12] P. Gillis, S. Petro, R. N. Muller, *Magn. Reson. Imaging* **1991**, *9*, 703.
- [13] a) V. Kubíček, J. Rudovský, J. Kotek, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, Z. I. Kolar, H. T. Wolterbeek, J. A. Peters, I. Lukeš, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16477; b) I. Rehor, V. Kubíček, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, J. Szakova, L. Vander Elst, R. N. Muller, J. A. Peters, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1494; c) T. Vitha, V. Kubíček, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, Z. I. Kolar, H. T. Wolterbeek, W. A. P. Breeman, I. Lukeš, J. A. Peters, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 677.
- [14] C. Platas-Iglesias, L. Vander Elst, W. Zhou, R. N. Muller, C. F. G. C. Geráldez, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5121.
- [15] J. Caro, S. Höcevar, J. Kärger, L. Riekert, *Zeolites* **1986**, *6*, 213.
- [16] a) M. Norek, I. C. Neves, J. A. Peters, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6190; b) N. M. K. Tse, D. F. Kennedy, N. Kirby, B. A. Moffat, B. W. Muir, R. A. Caruso, C. Drummond, *J. Adv. Healthcare Mater.* **2013**, *2*, 836.
- [17] a) S. P. Hudson, R. F. Padera, R. Langer, D. S. Kohane, *Biomaterials* **2008**, *29*, 4045–4055; b) R. S. Bedi, D. E. Beving, L. P. Zanello, Y. Yan, *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 3265–3271.
- [18] A. Barge, G. Cravotto, E. Gianolio, F. Fedeli, *Contrast Media Mol. Imaging* **2006**, *1*, 184.
- [19] a) N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 9; b) I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559.
- [20] The w value was calculated from the molecular formula of the zeolite $K_6Na_3(H_2O)_{21}Al_5Si_{27}O_{72}$ in combination with the loading. In detail, an average of one Gd^{III} ion per unit cell was loaded into the framework. 21 water molecules are present per unit cell of which 15 are free and 6 are coordinated to the Gd-center ($q=6$).

Received: November 14, 2013

Published online on February 12, 2014

Annexe B : Traceurs fluorescents pour le marquage d'eaux d'injection de champs pétroliers



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000219174		
Numéro de demande PCT	PCT/FR2013/053019		
Date de réception	10 décembre 2013		
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle		
Votre référence	TOTAL0008RPO		
Demandeur	TOTAL SA		
Nombre de demandeurs	1		
Pays	FR		
Titre	TRACEURS FLUORESCENTS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS		
Documents produits	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-vlog.xml eolf-abst.txt	eolf-requ.xml eolf-fees.xml eolf-othd-000001.pdf (18 p.) eolf-appb-P000001.pdf (6 p.)	
Effectué par	EMAIL=fleurance@plass.com,CN=Raphael FLEURANCE,O=CABINET PLASSERAUD,C=FR		
Méthode de soumission	En ligne		
Date et heure de réception	10 décembre 2013, 17:03:51 (CET)		
Digest	D0:2D:9C:0C:85:A6:1E:45:B4:06:AF:99:ED:A7:C1:4D:14:F0:8C:66		

/INPI, section dépôt/

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0008RPO
I	Titre de l'invention	TRACEURS FLUORESCENTS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier La Défense 6 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-1-3	Inventeur pour :	
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	AGENET, Nicolas
III-1-5	Adresse :	CSTJF Avenue Larribau 64000 PAU France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-2-3	Inventeur pour :	
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	PERRIAT, Pascal
III-2-5	Adresse :	11 rue Constantine 69001 LYON France
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	CROWTHER, Nicolas
III-3-5	Adresse :	Nano-H SAS Parc d'activité GVIO 2 place de l'Europe, Bâtiment A 38070 SAINT-QUENTIN FALLAVIER France
III-4	Déposant et/ou inventeur	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARTINI, Matteo
III-4-5	Adresse :	13 rue de rempart d'Ainay 69002 LYON France
III-5	Déposant et/ou inventeur	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-5-5	Adresse :	305 rue des fours 69270 FONTAINES SAINT-MARTIN France
III-6	Déposant et/ou inventeur	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BRICHART, Thomas
III-6-5	Adresse :	4 rue Ruplinger 69004 LYON France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	FLEURANCE, Raphaël
IV-1-2	Adresse :	Cabinet Plasseraud 235 cours Lafayette 69006 LYON France
IV-1-3	n° de téléphone :	00 33 4 37 91 62 70
IV-1-4	n° de télécopieur :	00 33 4 37 91 62 79
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	en tant que notifications préliminaires suivies de notifications sur papier
IV-2	Mandataire(s) supplémentaire(s)	Mandataires supplémentaires ayant la même adresse que le mandataire nommé en premier
IV-2-1	Nom(s)	BOURGAREL, Denis; DUPIRE, Philippe
V	DÉSIGNATIONS	
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.	
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure	
VI-1-1	Date de dépôt	11 Decembre 2012 (11.12.2012)
VI-1-2	Numéro	12 61855
VI-1-3	Pays	FR
VI-2	Demande de document de priorité L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures mentionnées ci-dessus sous la/les rubriques :	VI-1

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

VI-3	Incorporation par renvoi : lorsqu'un élément de la demande internationale visé à l'article 11.1)iii) d) ou e) ou une partie de la description, des revendications ou des dessins visée à la règle 20.5.a) n'est pas contenu ailleurs dans cette demande internationale mais est intégralement contenu dans une demande antérieure dont la priorité est revendiquée à la date à laquelle un ou plusieurs des éléments visés à l'article 11.1)iii) ont été initialement reçus par l'office récepteur, cet élément ou cette partie est, sous réserve de la confirmation selon la règle 20.6, incorporé par renvoi dans cette demande internationale aux fins de la règle 20.6.	
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; référence à cette recherche	
VII-2-1	Date de dépôt	11 Decembre 2012 (11.12.2012)
VII-2-2	Numéro de dépôt	FR1261855
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-
IX	Bordereau	Nombre de feuillets
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	5
IX-2	Description	15
IX-3	Revendications	2
IX-4	Abrégé	1
IX-5	Dessins	6
IX-7	TOTAL	29

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-18	Support matériel PCT-SAFE	-	-
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégué		
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	FLEURANCE, Raphaël	
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Raphael	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	FLEURANCE (Mandataire)	

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur			
0-1	Demande internationale n°			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0008RPO		
2	Déposant	TOTAL SA		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	⇨	60	
12-2-1	Taxe de recherche S	⇨	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par EP			
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles) i1		1100	
12-4	Feuilles suivantes 0			
12-5	Montant additionnel (X) 0			
12-6	Montant total additionnel i2		0	
12-7	i1 + i2 = i		1100	
12-12	Réduction dépôt électronique (images) R		-165	
12-13	Montant total de la taxe internationale de dépôt (i-R) I	⇨	935	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés : 1			
12-15	Taxe par document (X) 15			
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité P	⇨	15	
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité RP Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité 0			
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité			
12-19	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)	⇨	2885	

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	Mode de paiement	Autorisation de débiter un compte courant
12-22	Instructions concernant le compte courant L'office récepteur :	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-3	Autorisation de débiter le montant de la taxe afférante à l'établissement du document de priorité	✓
12-23	Numéro du compte courant	3200
12-24	Date	10 Décembre 2013 (10.12.2013)
12-25	Nom et signature	/CABINET PLASSERAUD/ , /Cabinet Plasseraud/

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'extract 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 15 gisement, qui sont provoqués par des facteurs autres que l'injection d'eau et qui dégradent 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 nitrate associé à un agent bactéricide choisi parmi les composés aromatiques, par exemple benzène, toluène et xylène.

15

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 20 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 naphtalène-sulfoniques.

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 :

30

- 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 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 ;

20 - que ces traceurs soient stables sur le plan physique, chimique et biologique dans 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 ;

25 - que ces traceurs soient éventuellement partitionnats, pour déterminer la quantité 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
10 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
15 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.
20 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
30 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
35 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 DOTAEt(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 DOTAEt(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 DOTAEt(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 DETAILLEE 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 5 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 10 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 15 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 20 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 déterminer facilement le signal fluorescent émis par le traceur dans le liquide d'injection 25 recueilli.

Selon un mode de réalisation préféré, le traceur fluorescent selon l'invention est constitué 30 d'un complexe métallique, ledit complexe métallique étant constitué d'un cation métallique et d'un agent complexant.

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 35 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.

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 complexes, ceux-ci peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont 5 identiques. L'agent complexant peut être monodentate, bidentate, tridentate, quadridentate, ou avoir cinq sites de coordination ou plus.

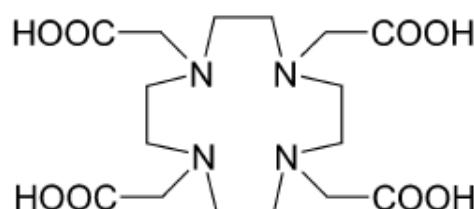
Dans un mode de réalisation préféré, on choisira un agent complexant ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple au moins 8.

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 15 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.

20 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.

25 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 :



30 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-dioxotetrahydro-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.

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 10 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 C₁ à C₆, éventuellement fluorés.

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 20 parmi le benzène, la pyridine ou leurs dérivés, et susceptible d'amplifier le signal fluorescent émis par le traceur fluorescent.

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

25 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-dessus 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 35 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,

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-dessus 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°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°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-tétraazacyclo 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 EuCl₃,6 H₂O 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 ± 0,1 à l'aide de soude à 0,1 mol.L⁻¹. La solution a alors été placée, dans son récipient fermé, dans une étuve à 80°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 ± 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°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-tétraazacyclododécane-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 EuCl₃,6 H₂O 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 ± 0,1 à l'aide de soude à 0,1 mol.L⁻¹. La solution a alors été placée, dans son récipient fermé, dans une étuve à 80°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 ± 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°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

10 fabriquée comme décrit ci-dessous.

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.

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

25 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

30 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.

Une solution d'eau de mer synthétique est composée d'eau minérale (contenant 35 ppm de

35 SiO₂ dissous) dans laquelle sont dissous les sels suivants :

Sels	Concentration (g/L)
NaCl	24,80
KCl	0,79
MgCl ₂	5,25
CaCl ₂	1,19
NaHCO ₃	0,10
Na ₂ SO ₄	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 10 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 percolé à 15 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 20 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.

25 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

30 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%.
- 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 C₁ à C₆.
- 35 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.

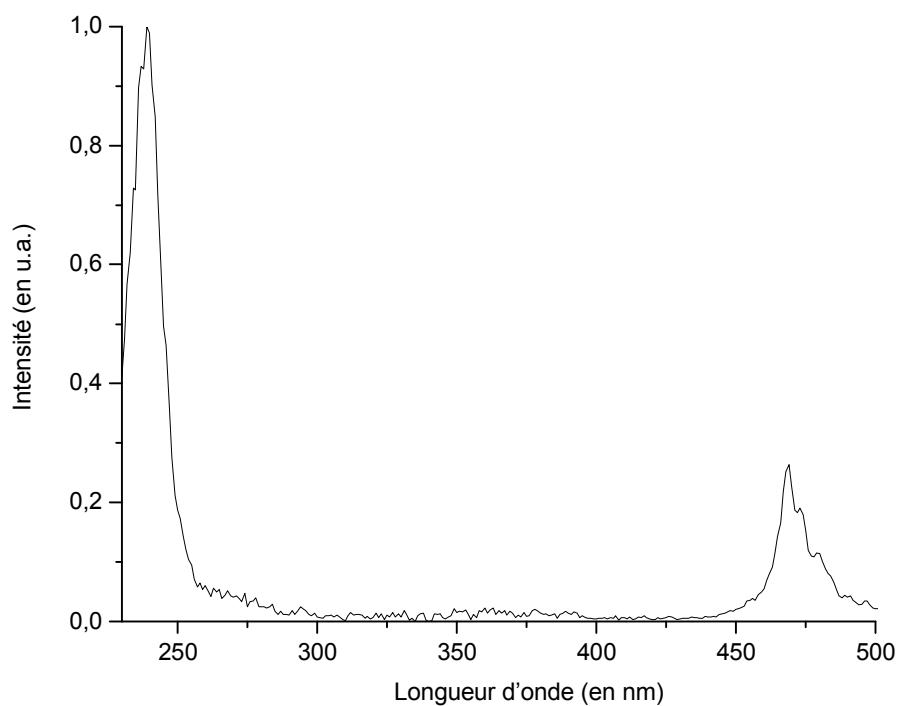
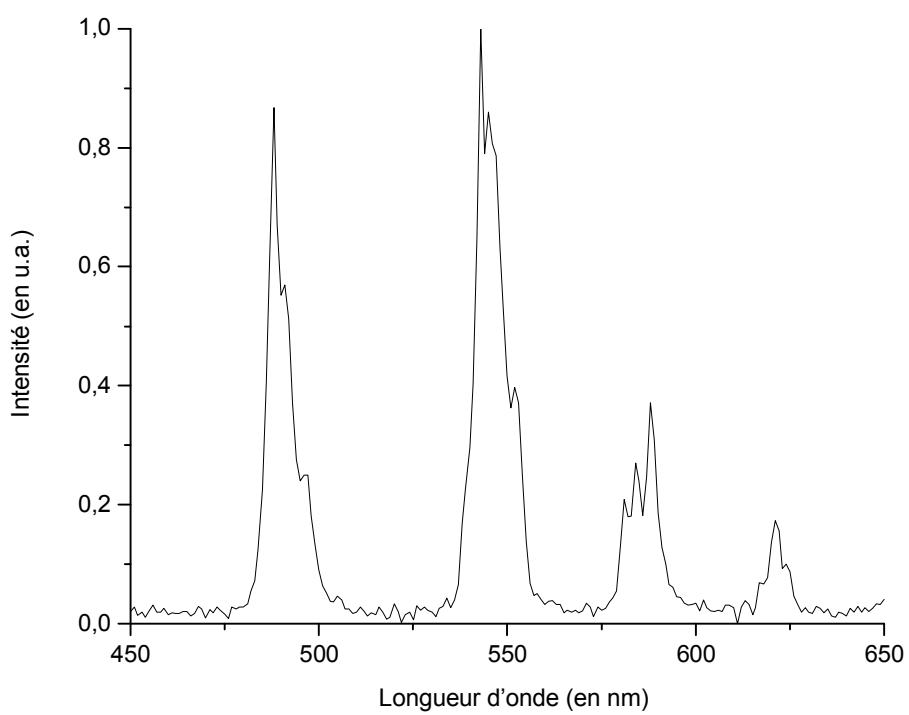
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle vise à contrôler les flux entre un puits d'injection et un puits de production.
10. Utilisation selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisée en ce qu'elle vise à évaluer les volumes de pétrole en réserve dans le gisement.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

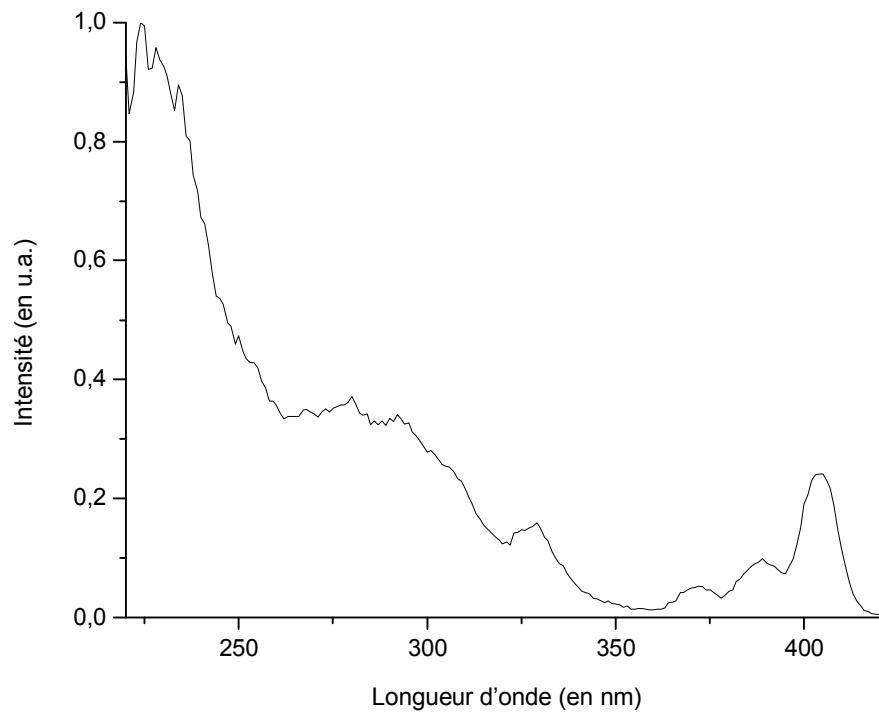
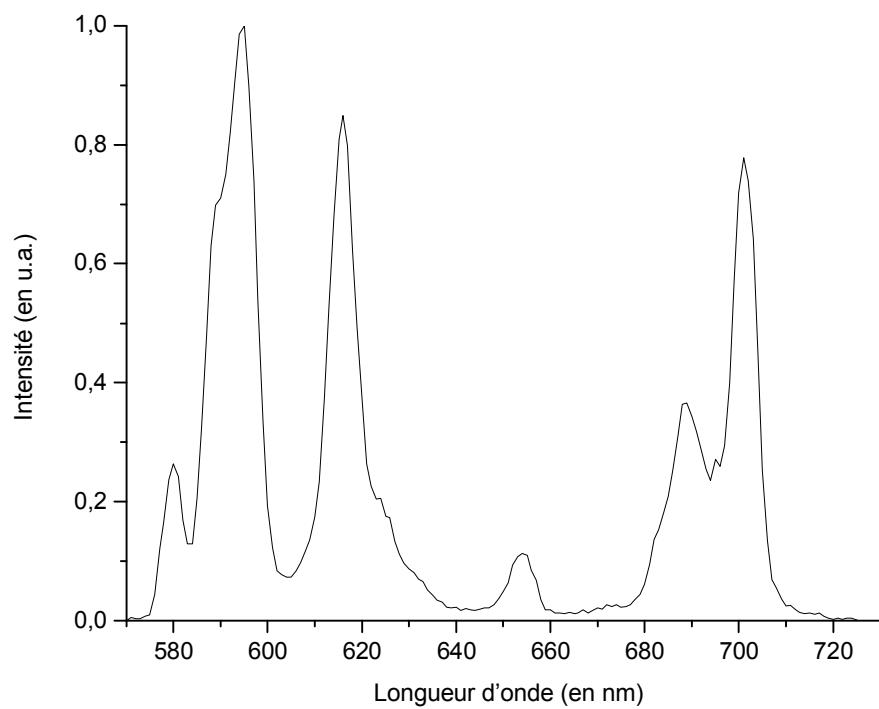
ABREGE

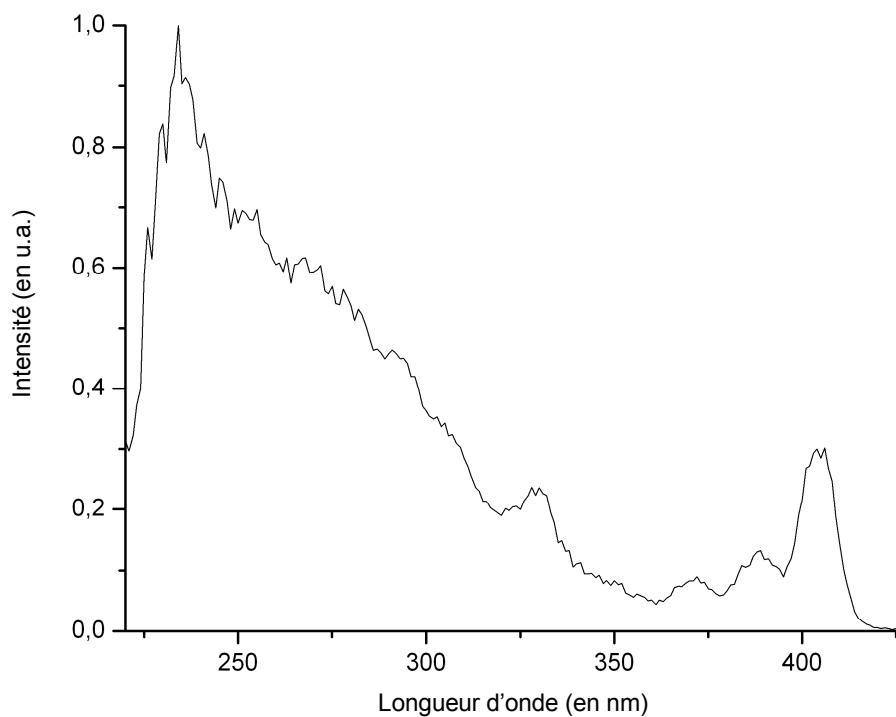
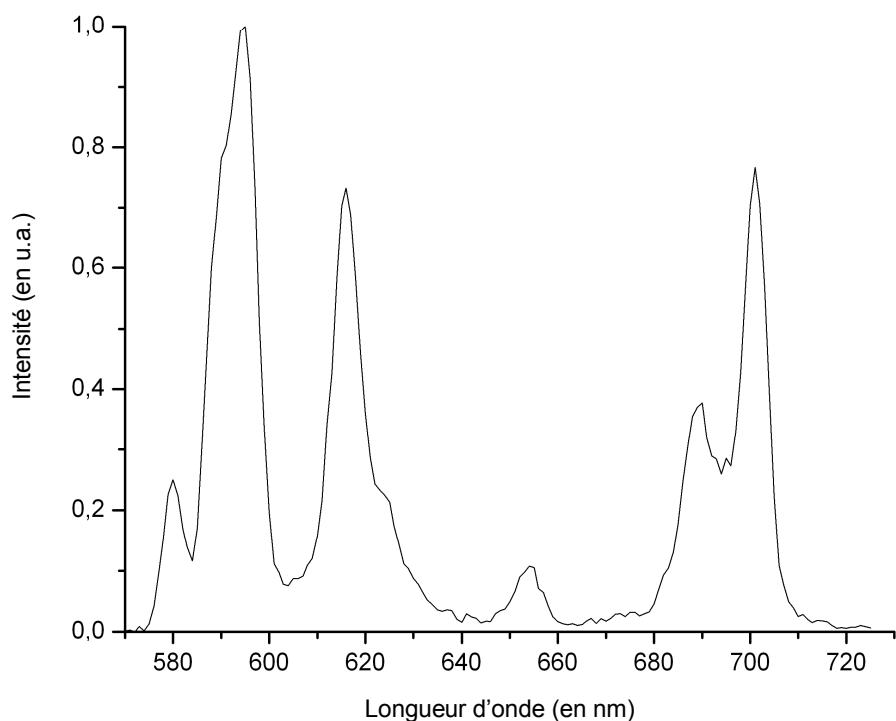
TRACEURS FLUORESCENTS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS

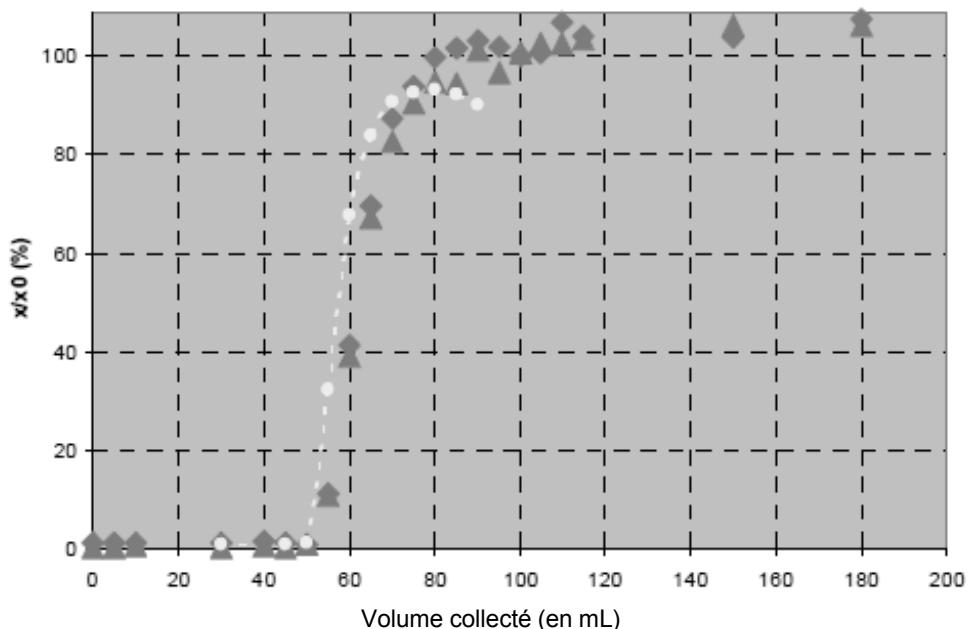
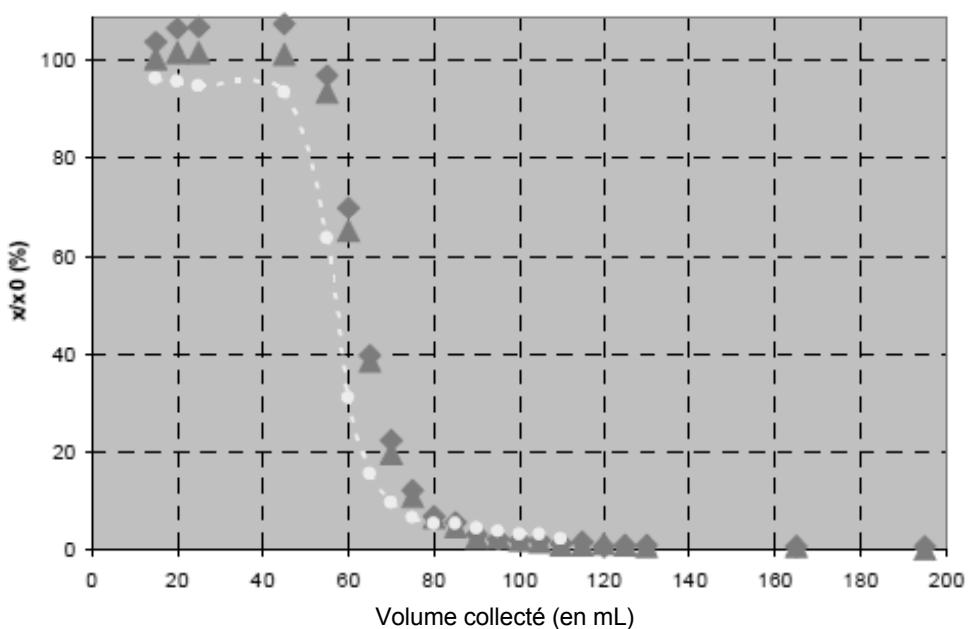
Le domaine de cette invention est celui de l'exploration et de l'exploitation de gisements pétroliers. Plus précisément, cette invention concerne un procédé d'étude d'un sous-sol géologique, de préférence un gisement pétrolier, par propagation d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, le liquide 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.

Figure pour l'abrégué : aucune

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

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

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

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

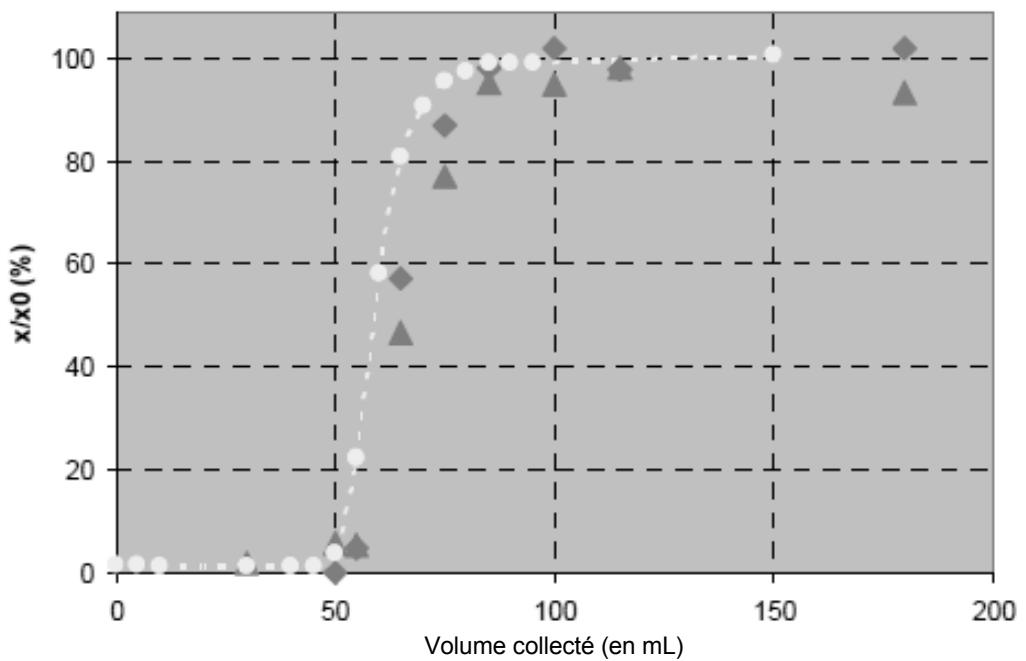


FIG. 5A

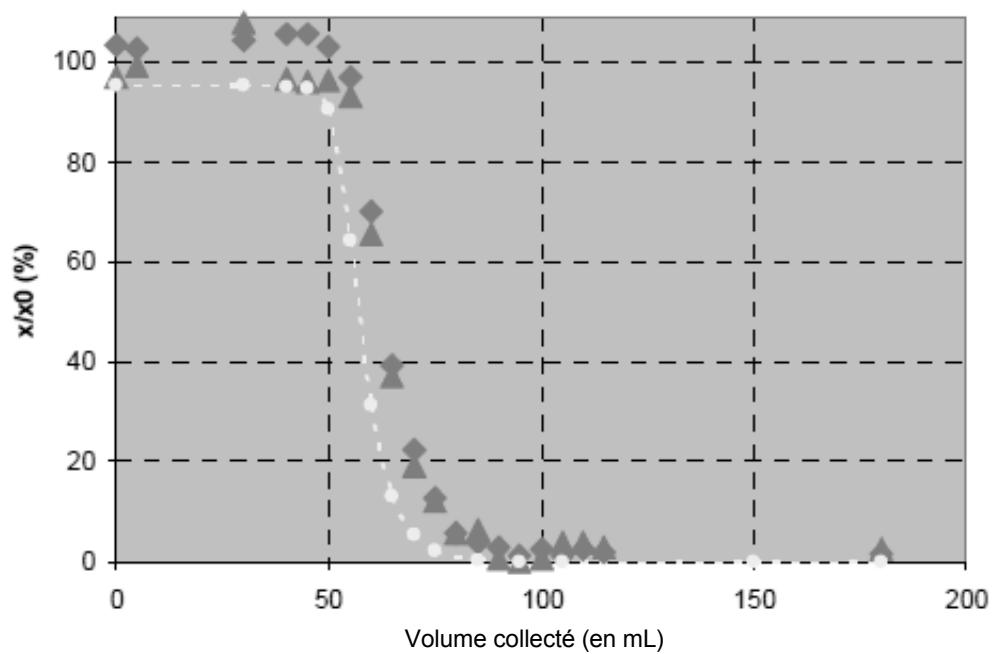
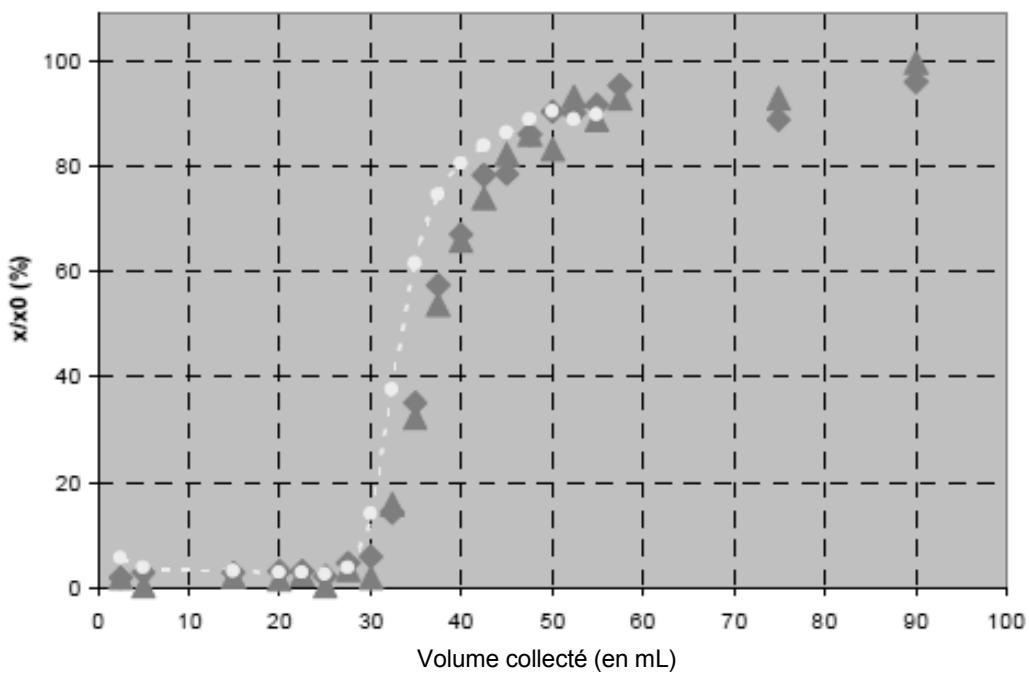
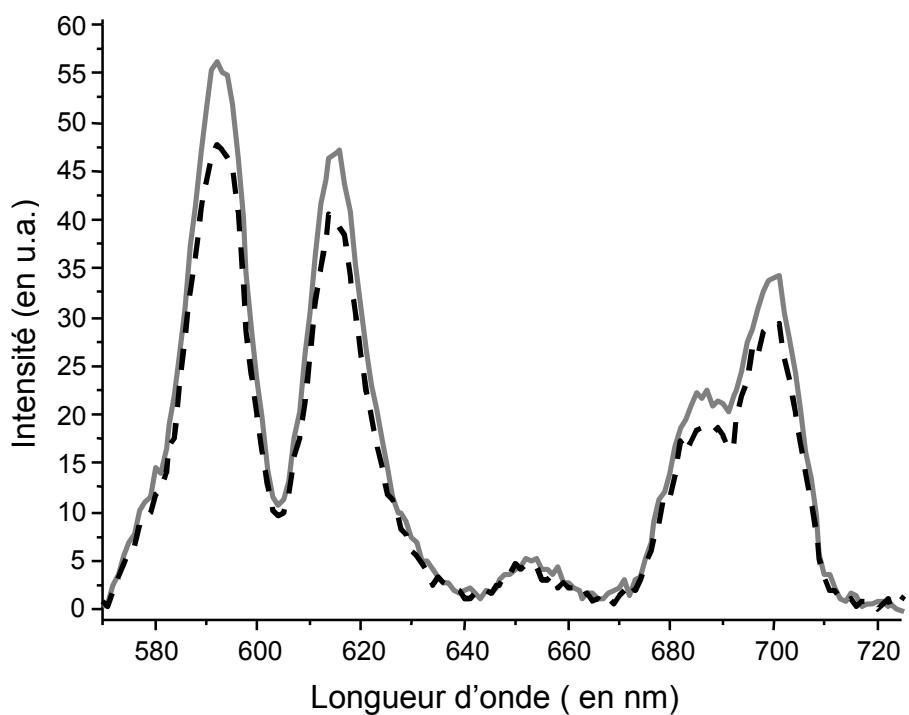


FIG. 5B

**FIG. 6****FIG. 7**

Annexe C : Nanotraceurs pour le marquage d'eaux d'injection de champs pétrolier

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1155513	
Numéro de soumission	1000115854	
Date de réception	22 juin 2011	
Vos références	TOTAL 0002 FR	
Demandeur	TOTAL SA	
Pays	FR	
Titre de l'invention	NANOTRACEURS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (2 p.) comment.pdf (1 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (30 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (3 p.)
Déposé par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O=CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	22 juin 2011, 17:24:15 (CEST)	
Empreinte officielle du dépôt	6E:62:2A:58:90:A6:C8:A7:66:72:EE:23:C6:2E:73:94:FF:A5:CA:45	

NANOTRACEURS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS

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, utilisables comme traceurs, pour suivre le mouvement de fluides injectés dans un gisement pétrolier.

Les fluides injectés diffusent à travers un milieu solide géologique qui constitue le gisement pétrolier, permettant ainsi d'étudier ce dernier en suivant le parcours des fluides injectés. L'objectif est notamment de contrôler les flux entre le(s) puits d'injection et le(s) puits de production et/ou d'évaluer les volumes de pétrole en réserve et d'eau dans le gisement et, in fine, d'optimiser l'exploration et l'exploitation pétrolière.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Il est bien connu dans l'exploitation pétrolière d'un gisement, que le plus souvent, on n'extrait 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 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 secondaire : elle consiste à mettre en œuvre ce que l'on dénomme une production par « *water drive* » ou « *water flooding* », c'est-à dire en injectant de l'eau dans un puits (puits d'injection) à un endroit du gisement, 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 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/huile 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 fluides de traçage,

puisque ce paramètre permet, d'une part, d'ajuster le programme d'injection d'eau, et d'autre part, d'évaluer la 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 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 les performances.

Le cahier des charges des traceurs utilisables dans ces eaux d'injection pour l'optimisation de la récupération de pétrole comprend les spécifications suivantes :

- économique ;
- 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, à savoir les liquides (eaux) d'injection;
- détection qualitative et quantitative aisée du traceur 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, en raison du fait que la plupart des champs pétrolifères contiennent de l'eau de mer et donc du chlorure de sodium en quantité substantielle, de sorte que la détection de chlorure de NaCl utilisé comme traceur serait particulièrement difficile ;
- traceur furtif, 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 ;
- résistance du traceur à la contamination bactérienne, aux hautes températures et hautes pressions existant dans les gisements pétroliers ;
- offrir la possibilité au traceur d'interagir ou non avec l'environnement du gisement, à savoir les milieux géologiques pétrolifères ou non ;
- accès à un grand nombre de traceurs et codages différents pour des détections simultanées possibles (plusieurs puits d'injections) ou des essais de traçages successifs dans le temps.

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 choisi parmi les composés aromatiques (benzène, toluène, xylène).

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.

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 naphtalènes sulfoniques.

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 négatif sur l'environnement.

En outre, le site de "Institute for Energy Technology" (IFE) a mis 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. Cette présentation décrit des nanoparticules traceurs fonctionnalisées comprenant un cœur à base Gd_2O_3 et un revêtement de surface à base de siloxane fonctionnalisé avec des molécules additionnelles. Il est

également suggéré que le cœur en terre rare et/ou les molécules additionnelles peuvent émettre des signaux lumineux par fluorescence ou des signaux radioactifs.

Dans un tout autre domaine, la demande de brevet français FR2867180-A1 décrit des 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 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.

La demande de brevet français FR2922106-A1 relève du même domaine technique et vise l'utilisation de ces nanoparticules comme agents radio sensibilisants pour augmenter l'efficacité de radiothérapie. Ces nanoparticules ont une taille comprise entre 10 et 50 nanomètres.

PROBLEME TECHNIQUE ET OBJECTIFS A ATTEINDRE

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 un traceur qui suit parfaitement les eaux d'injection dans leur diffusion (percolation), au travers des milieux solides que constituent les gisements pétroliers, sans présenter d'interaction avec le sous-sol géologique traversé (ni attraction, ni répulsion) ;
- fournir un traceur pour eaux d'injection de gisements pétroliers dont les interactions (attraction – répulsion) vis-à-vis du milieu géologique au travers duquel il percole, sont contrôlables à dessein ;
- fournir un nouveau traceur furtif pour eaux d'injection de gisements pétroliers ;

- fournir un nouveau traceur pour eaux d'injection de gisements pétroliers possédant une sensibilité et/ou facilité de détection substantiellement améliorée par rapport aux traceurs connus jusqu'à ce jour ;
- fournir un nouveau traceur pour eaux d'injection de gisements pétroliers possédant plusieurs signaux aisément détectables pour réaliser une multi détection et multiplier les analyses au cours du temps ou de l'espace ;
- fournir un nouveau traceur pour eaux d'injection de gisements pétroliers et co-compatible ;
- fournir un nouveau traceur pour eaux d'injection de gisements pétroliers stable sur le plan physique, chimique et biologique dans les milieux solides géologiques que constituent les gisements pétroliers ;
- fournir un nouveau liquide, en particulier de nouvelles eaux d'injection, pour gisements pétroliers 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 ;
- fournir un nouveau procédé de synthèse de tels traceurs qui soit simple et économique à mettre en œuvre.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne en premier lieu des nanoparticules pour leur utilisation dans l'étude d'un gisement pétrolier, lesdites nanoparticules étant caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- un cœur constitué d'un métal noble ou d'un alliage de métaux nobles,
- une matrice comprenant (i) des polysiloxanes et (ii) un fluorophore organométallique lié de manière covalente aux polysiloxanes, ladite matrice étant fonctionnalisée à sa surface 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.

L'invention concerne en second lieu un procédé de préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules utilisable pour l'étude d'un gisement pétrolier, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i. on synthétise un cœur de métal noble enrobé d'une matrice de polysiloxane préfonctionnalisée avec des silanes hydrophiles, au sein d'une microémulsion inverse,

- ii. on extrait une solution colloïdale aqueuse de nanoparticules par décantation après déstabilisation de la microémulsion, par exemple dans un mélange eau/alcool,
- iii. on chauffe les nanoparticules à au moins 50°C, par exemple, environ 80°C.

En troisième lieu, l'invention concerne un liquide d'injection pour l'étude d'un gisement pétrolier, comprenant des nanoparticules telles que définies ci-dessus, ou une solution colloïdale de nanoparticules susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention porte également sur l'utilisation de ces nanoparticules comme traceurs dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquels sont destinés à l'étude dudit gisement par diffusion 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.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les nanoparticules

Les nanoparticules selon l'invention sont destinées à leur utilisation comme traceurs dans l'étude d'un gisement pétrolier, lesdites nanoparticules étant caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- un cœur constitué essentiellement d'un métal noble ou d'un alliage de métaux nobles,
- une matrice comprenant (i) des polysiloxanes et (ii) un fluorophore organométallique lié de manière covalente aux polysiloxanes, ladite matrice étant fonctionnalisée à sa surface 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.

Les nanoparticules selon l'invention 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 sémente peu. Par exemple, cette suspension ne présente pas de précipitation ou d'agglomération avec le temps, e.g. après 6 mois à température ambiante.

Le cœur des nanoparticules permet de structurer la nanoparticule. Selon la présente invention, le cœur est constitué essentiellement d'un métal noble, par exemple l'or, l'argent ou le platine, et/ou un alliage de métaux nobles. Dans un mode de réalisation préféré, le cœur est essentiellement constitué de particules d'or.

En effet, il a été constaté, de manière surprenante, que les nanoparticules obtenues selon l'invention sont plus denses et de structure plus régulière que celles réalisées avec d'autres matériaux pour le choix du cœur. En outre, l'or présente dans certains cas un effet d'antenne qui permet alors avantageusement d'amplifier le signal fluorescent émis par le fluorophore organométallique de la matrice lors de la détection.

L'or, avec d'autres métaux nobles comme l'Ag, Pd, Pt, Ir, ou Rh, est également détectable par la méthode de détection ICP (ou spectrométrie par torche à plasma) et peut être utilisé comme référence interne pour la détection des nanoparticules et de leur éventuelle dégradation.

Enfin, l'or présente l'avantage d'être aussi détectable par absorption plasmon permettant la détection et la quantification des nanoparticules à des concentrations très faibles, par exemple, au niveau de la particule unique, en particulier après une dispersion d'un volume donnée sur un support. On peut détecter une particule dans 10 µL au moins, préférentiellement 100 µL.

Les particules d'or formant le cœur des nanoparticules ont une taille d'au moins 3 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 15 nm.

La matrice forme une couche enrobant le cœur de métaux nobles de la nanoparticule. Elle permet d'encapsuler les molécules détectables pour la détection et/ou la quantification des nanoparticules.

La matrice des nanoparticules selon l'invention comprend des polysiloxanes et au moins un fluorophore organométallique lié de manière covalente aux polysiloxanes. Dans un mode de réalisation spécifique, elle est constituée essentiellement de

polysiloxanes, fonctionnalisés sur la surface extérieure des nanoparticules et encapsulant des fluorophores organométalliques.

L'ensemble matrice et cœur forment des nanoparticules d'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 0,5, de préférence inférieur à 0,3, ou 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 Zéta 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. Ces deux caractéristiques sont décrites dans la norme ISO 13321 :1996.

La matrice peut comprendre le cas échéant, d'autres matériaux, choisis dans le groupe constitué par les silices, les alumines, les zircomes, 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.

Une fonction essentielle de la matrice est de maintenir les fluorophores organométalliques dans les nanoparticules et en particulier des les protéger des agressions de l'environnement extérieur.

Les fluorophores organométalliques permettent de produire un ou plusieurs signaux détectables par nanoparticule. Les fluorophores organométalliques utilisés dans les nanoparticules selon l'invention sont de préférence choisis de manière à produire un signal fluorescent stable dans le temps et qui soit peu influencé par les conditions physico-chimique de l'environnement traversé (par exemple températures, pH, compositions ioniques, solvants, conditions redox ...)

De préférence, les fluorophores organométalliques contenus dans la matrice 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.

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.

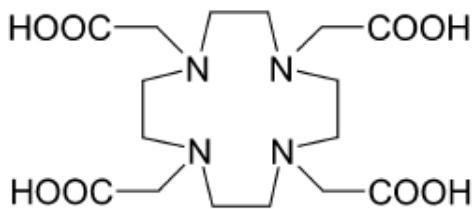
Par « molécules complexes » ou « agent chélatant », on entend toute molécule capable de former avec un agent métallique, un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination.

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, pKd, supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

Au sens de l'invention, par constante de dissociation pKd, 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(Kd)), défini comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de l'état complexé à l'état ionique.

De tels agents complexes sont de préférence des molécules chélatantes polydentates choisies parmi les familles de molécules de type polyamines, polyacides carboxyliques et possédant un nombre de sites potentiels de coordination élevé de préférence supérieur à 6, comme certains macrocycles.

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



ou l'un de ses dérivés.

La matrice peut également contenir, outre l'agent complexant, un agent cyclique, par exemple greffé aux polysiloxanes.

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 susceptibles d'amplifier le signal fluorescent émis par le fluorophore organométallique, par exemple un agent complexant lié au lanthanide. Ces agents cycliques, intéressants s'ils sont caractérisés par une forte absorbance, sont utilisés en particulier pour amplifier le signal fluorescent émis par les fluorophores organométalliques (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.

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

La matrice des nanoparticules selon l'invention est fonctionnalisée à sa surface. La fonctionnalisation de la matrice comprend la formation de 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.

Dans un mode de réalisation préféré, la fonctionnalisation des nanoparticules est réalisée de sorte à ce que le potentiel zéta des nanoparticules mesuré à un pH à 6,5 soit inférieur à +10 mV.

Au sens de l'invention, le terme « potentiel zêta » fait référence au potentiel electrocinétique dans les systèmes colloïdaux. C'est le potentiel électrique de la double couche de surface ou encore la différence de potentiel entre le solvant et la couche de liquide attachée à la particule. Le potentiel zêta peut être mesuré avec le même appareil que celui utilisé pour mesurer la distribution de taille comme décrit dans l'article « zêta potential of colloïds in Water », ASTM Standard D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985.

La fonctionnalisation a pour objectif, en particulier, d'obtenir une bonne stabilité colloïdale en milieu salin, par exemple une concentration de sel critique d'au moins 50 g/L, voire d'au moins 100 g/L. Elle a également pour fonction de moduler les interactions eau-roche de la nanoparticule (minimiser son adsorption sur la roche par exemple), voire de moduler (par exemple minimiser) les interactions eau-huile.

De telles interactions peuvent être mesurées lors d'une expérience de perméation sur carotte telle que décrite dans les exemples ci-dessous. Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules selon l'invention présentent une adsorption minimale avec ce type de test.

Les radicaux -R greffés par covalence à base de liaisons silanes Si-R peuvent comprendre:

- i. des groupements 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 choisis parmi les groupements organiques comportant au moins l'une des fonctions suivantes: alcool, acide carboxylique, amine, amide, ester, éther-oxyde, sulfonate, phosphonate et phosphinate, et une combinaison de ces fonctions,
- ii. des groupements hydrophiles neutres, de préférence choisis parmi les dérivés sulfonates, les alcools, par exemple les sucres ou les polyols, de façon plus préférée, un polyalkylèneglycol ou un polyol, plus préférentiellement encore un polyéthylèneglycol, acide Diéthylène-TriaminePentaAcétique (DTPA), DTPA dithiolé (DTDTPA), un gluconamide ou un acide succinique, et les mélanges de ces groupements hydrophiles neutres,
- iii. le cas échéant des groupements hydrophobes, par exemple choisis parmi des molécules contenant des chaînes alkyles ou fluorées.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les radicaux -R des silanes Si-R en surface sont constitués pour au moins 50%, de préférence au moins 75%, de radicaux hydrophiles neutres, par exemple choisis parmi les polyols, par exemple le gluconamide, ou les polyéthers, par exemple le polyéthylèneglycol, ou leurs mélanges.

Avantageusement, les radicaux -R des liaisons silanes sont présents en surface à raison d'au moins un radical -R pour 10 nm^2 de surface, par exemple au moins un radical -R pour 1 nm^2 , et de préférence au moins entre 1 et 10 radicaux -R par nm^2 .

La fonctionnalisation de surface se fait par condensation des silanes à la surface de la matrice. On peut également ajouter des polysilanes (tels que le diéthylène-di(triméthoxy)silane) lors de la condensation pour passiver la surface de l'enrobage et lui assurer une meilleure tenue.

Procédé de préparation d'une suspension colloïdale de nanoparticules

L'invention porte également sur un procédé de préparation d'une suspension colloïdale de nanoparticules utilisable comme traceur pour l'étude d'un gisement pétrolier.

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- on synthétise un cœur de métal noble enrobé d'une matrice de polysiloxane préfonctionnalisée avec des silanes hydrophiles, au sein d'une microémulsion inverse,
- on extrait une solution colloïdale aqueuse de nanoparticules par décantation après déstabilisation de la microémulsion, par exemple dans un mélange eau/alcool, par exemple eau/isopropanol,
- on chauffe les nanoparticules à au moins 50°C , par exemple, environ 80°C .

Plus précisément, selon le procédé de l'invention, le cœur et la matrice sont synthétisés en microémulsion inverse. On peut, le cas échéant, pré-enrober les nanoparticules à ce stade avec un silane hydrophile.

La microémulsion est ensuite déstabilisée, par exemple avec un mélange eau/alcool tel qu'eau/isopropanol, de sorte à extraire les nanoparticules sous la forme d'une solution aqueuse colloïdale stable (i.e. qui ne précipite pas). En outre, on peut laver la

solution extraite par décantation par exemple par filtration tangentielle. Ainsi, dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, les nanoparticules ne sont jamais en phase sèche.

Le procédé sans phase solide sèche permettrait d'obtenir des nanoparticules de taille plus homogène, et donc avec un indice de polydispersité plus faible.

Une autre étape particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention est l'étape de chauffage, à au moins 50°C, par exemple au moins 60°C, au moins 70°C, par exemple à 80°C, pendant un temps suffisant pour permettre de densifier la couche d'enrobage, par exemple au moins 30 minutes, de préférence au moins 1h. L'étape de chauffage permettrait d'augmenter la stabilité des particules, en particulier dans le temps en limitant les phénomènes d'agglomération. Cela permettrait aussi de densifier l'enrobage et de diminuer le nombre de groupement silanols libres de surface et plus généralement dans la couche d'enrobage. L'accrochage et la stabilité de la couche d'enrobage sont ainsi améliorés et permettraient également une protection supplémentaire des fluorophores contenus dans la matrice.

Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir des solutions colloïdales avec des nanoparticules aux propriétés avantageuses et distinctes de l'art antérieur, en particulier de plus faible diamètre moyen, par exemple, inférieure à 50 nm et un faible indice de polydispersité, par exemple inférieure à 0,3, voire inférieure à 0,1, et avec une très faible réactivité avec l'environnement extérieur (traceur furtif), tels que cela peut être mis en évidence à l'aide du test de perméation décrit en exemple.

Aussi, l'invention porte également sur une solution colloïdale de nanoparticules, susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'invention décrit ci-dessus.

De manière encore plus préférée, les nanoparticules sont préparées selon le procédé ci-dessus et présentent les caractéristiques structurales avantageuses telles que définies plus haut. En particulier, les nanoparticules obtenues par le procédé ci-dessus, comprennent un cœur de métal noble, par exemple d'or, et une matrice comprenant des polysiloxanes incluant une fluorophore organométallique, par exemple un agent complexant lié à un lanthanide.

Méthodologie

Les nanoparticules selon l'invention sont particulièrement utiles comme traceurs dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquels sont destinés à l'étude dudit gisement par diffusion 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.

Préalablement à l'analyse du liquide ayant diffusé, on concentre celui-ci, de préférence par filtration ou dialyse, et, plus préférentiellement encore, par filtration tangentielle et de préférence par utilisation de membrane utilisant de seuils de coupures inférieurs à 300 kDa (kilo Dalton).

De préférence, on cherche à détecter au moins deux types de signaux émis par les nanoparticules :

- un premier signal susceptible d'être émis par les fluorophores organométalliques et mesuré par fluorescence.
 - et un second signal susceptible d'être émis par le métal noble (comme l'or, l'argent, le platine et leurs mélanges et/ou alliages), et mesuré par analyse chimique et/ou par ICP;
- ledit métal noble constituant le cœur de la nanoparticule.

Dans un mode de réalisation préféré, pour mesurer la quantité de nanoparticules dans le liquide ayant diffusé, on privilégie une détection par fluorescence en temps résolu (pour détecter les fluorophores organométalliques) et/ou par ICP (pour la détection du métal noble dans le cœur des nanoparticules).

La méthode de détection par fluorescence en temps résolu est par exemple décrite dans l'article « ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection », Phnrmac. Thu. Vol. 66, pp. 207-335, 21995. La méthode de détection par ICP est par exemple décrite dans « application of laser ICP-MS in environmental analysis », Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 355 : 900-903 (1996).

La détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire enclenchée avec retard après excitation (i.e. quelques microsecondes) permet d'éliminer une grande partie de la luminescence intrinsèque au milieu solide étudié et de ne mesurer que celle relative à la nanoparticule traçante.

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

Selon un autre de ses objets, l'invention concerne un liquide d'injection dans un gisement pétrolier, caractérisé en ce qu'il comprend un traceur à base de nanoparticules selon l'invention comme définie plus haut.

Avantageusement, ce liquide comprend de l'eau et les nanoparticules telles que définies ci-dessus.

Les eaux d'injection peuvent comprendre, outre les nanoparticules, les éléments suivants : des tensioactifs, des petits polymères hydrophiles, des polyalcools (par exemple du diéthyléneglycol), des sels et autres molécules classiquement utilisées en injection pétrolière.

Description des figures

Figure 1 : La figure 1 montre le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) des nanoparticules contenant Eu DTPA et fluorescéine sous excitation à 395 nm et le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) de ces mêmes nanoparticules avec une émission fixe à 615 nm

Figure 2: La figure 2 montre le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) des nanoparticules contenant Eu DOTA et fluorescéine avec une émission fixe à 615 nm et le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) des particules contenant Eu DOTA et fluorescéine sous excitation à 395 nm

Figure 3 : La figure 3a montre le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) des particules contenant les nanoparticules contenant Tb et dérivés de pyridine avec une émission fixe à 545 nm

La figure 3b montre le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) des particules contenant les nanoparticules contenant Tb et dérivés de pyridine sous excitation à 246 nm

Figure 4 : La figure 4 montre des courbes de perméation comparatives entre un traceur de référence (gris) et les nanoparticules (noir) selon le procédé de préparation 4. En abscisses, le volume écoulé. En ordonnées, l'absorption ou la fluorescence, normalisée aux valeurs initiales.

Après 180 mL, une solution d'eau de mer dégazée sans traceurs est injectée.

Exemples

Procédé de Préparation 1. Préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivés de fluorescéine et des complexes (DTPA) d'europium.

Dans une bouteille de 10 mL, 200 mg d'acide diéthylènetriaminepentaacétiquebisanhydride (DTPABA), 0,130 mL d'APTES et 0,065 mL de triéthylamine 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. Après 48 heures la complexation est suffisante ; on réalise alors les étapes suivantes : dans une bouteille de 2,5 mL, 20 mg de FITC (fluorescéine isothiocyanate) sont introduites avec 0,5 mL d'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) sous agitation vigoureuse. On homogénéise pendant 30 minutes à température ambiante.

Dans un ballon de 500 mL, 36 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 9mL de $\text{HAuCl}_4 \oplus 3\text{H}_2\text{O}$ à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptopoéthanesulfonate) 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 contenant le complexe d'europium. Puis 0,200 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) 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 agite la microémulsion pendant 24 h à 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 μl 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 mélange de 250 mL d'eau distillée et 250 mL d'isopropanol. La solution est laissée à décanter 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 puis centrifugée à 4000 tr/min jusqu'à obtention d'un taux de purification supérieur à 500.

La solution ainsi obtenue est alors filtrée à 0,2 µm et diluée par 5 dans du DEG (diéthylèneglycol).

Procédé de Préparation 2. Préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivés de fluorescéine et des complexes (DOTA) d'europium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence que les 200 mg d'acide diéthylénetriaminepentaacétiquebisanhydride sont remplacés par 256 mg d'acide 1,4,7,10-tétraazacyclodecane-1,4,5,10-tétraacétique glutarique anhydride (DOTAGA). Le reste de la synthèse est identique.

Procédé de Préparation 3. Préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique dérivées de pyridine (antenne) et des complexes de terbium.

Dans une bouteille de 2,5 mL, 85 mg de 2-Pyridinethioamide (antenne), 70 mg de NHS (N-hydroxysuccinimide) et 230 mg d'EDC (éthyl(diméthylaminopropyl)carbodiimide) sont introduites avec 2 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) sous agitation vigoureuse. Après 30 minutes, 140 µL d'APTES sont ajoutés et on attend 5 heures.

Ensuite, dans une bouteille de 2,5 mL, 1 lot de nanoparticules d'oxyde de terbium lyophilisées (diamètre 5 nm) achetés chez la société Nano-H SAS sont re-dispersées dans 2 mL d'eau distillée.

Dans un ballon de 500 mL, 36 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 9mL de $\text{HAuCl}_4 \oplus 3\text{H}_2\text{O}$ à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptopoéthan sulfonate) à 32,8 mM et 3 mL de NaBH_4 à 412 mM sont introduits sous agitation vigoureuse. Après 5 minutes, 0,600 mL de solution contenant les antennes est ajoutée dans la microémulsion avec 2 mL de la solution contenant les particules de terbium. Ensuite 0,550 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) 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 agite la microémulsion pendant 24 h à température ambiante.

La fonctionnalisation avec le silane-gluconamide et le traitement de la microémulsion sont comme décrit pour le procédé de préparation 1.

Procédé de Préparation 4. Préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique dérivées de fluorescéine et des particules contenant des complexes d'europtium.

Dans une bouteille de 2,5 mL, 20 mg de FITC (fluorescéine isothiocyanate) sont introduites avec 0,5 mL d'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) sous agitation vigoureuse. On homogénéise pendant 30 minutes à température ambiante.

Dans une bouteille de 2,5 mL, 1 lot de nanoparticules SRP-europtium lyophilisées (diamètre 5 nm – 20 micromoles équivalent europtium – Small Rigid Platform polysiloxane-DOTA(Eu)) (société Nano-H SAS, France) est re-dispersées dans 1,5 mL d'eau distillée.

Dans un ballon de 500 mL, 36 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 9mL de $\text{HAuCl}_4 \oplus 3\text{H}_2\text{O}$ à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptopoéthan sulfonate) 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 1,5 mL de la solution contenant les particules d'europtium. Dans la foulée 0,200 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) sont également ajoutés à la microémulsion.

La réaction de polymérisation de la silice est complétée par l'addition de 0,800 mL de NH₄OH après 10 minutes. On agite la microémulsion pendant 24 h à température ambiante.

La fonctionnalisation avec le silane-gluconamide et le traitement de la microémulsion sont similaires au procédé de préparation 1.

Procédé de préparation 5a. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique de pyridine et des particules contenant des complexes d'euroium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence de la fonctionnalisation effectuée dans la microémulsion. Le deuxième ajout de 190 µL de Silane-gluconamide est remplacé par un ajout de 450 mg de Silane (N-(Triéthoxysilylpropyl)-O-polyéthylèneoxideuréthane) correspondant à une quantité théorique de 2 silanes par nm² de surface.

Procédé de préparation 5b. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique de pyridine et des particules contenant des complexes d'euroium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence de la fonctionnalisation effectuée dans la microémulsion. Le deuxième ajout de 190 µL de Silane-gluconamide est remplacé par un ajout de 340 µL de Silane ([Hydroxy(polyéthylènoxy)propyl]triéthoxysilane) à 50% dans l'éthanol, correspondant à une quantité théorique de 2 silanes par nm² de surface.

Procédé de préparation 5c. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique de pyridine et des particules contenant des complexes d'euroium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence de la fonctionnalisation effectuée dans la microémulsion. Le deuxième ajout de 190 µL de Silane-gluconamide est remplacé par un ajout de 185 µL de Silane (acide N-(triméthoxysilylpropyl)éthylènediaminetriacétique) à 45% dans l'eau, correspondant à une quantité théorique de 2 silanes par nm² de surface.

Procédé de préparation 5d. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique de pyridine et des particules contenant des complexes d'europium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence de la fonctionnalisation effectuée dans la microémulsion. Le deuxième ajout de 190 µL de Silane-gluconamide est remplacé par un ajout de 60 µL de Silane (3-thiocyanatopropyltriéthoxysilane), ce qui correspond à une quantité théorique de 2 silanes par nm² de surface.

Procédé de préparation 5e. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules organiques contenant un cycle aromatique de pyridine et des particules contenant des complexes d'europium.

La synthèse est similaire à celle décrite dans le procédé de préparation 1 à la différence de la fonctionnalisation effectuée dans la microémulsion. Le deuxième ajout de 190 µL de Silane-gluconamide est remplacé par un ajout de 60 µL de Silane (3-isocyanatopropyltriéthoxysilane), ce qui correspond à une quantité théorique de 2 silanes par nm² de surface.

Procédé de préparation 6a :

La solution obtenue selon le procédé de préparation 4 est post fonctionnalisée par un silane (N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane). Dans un flacon de 15 mL, 20 µL de silane est dilué dans 10 mL de DEG. Dans un flacon de 15 mL, 10 µL de la solution de silane dilué (correspondant à une quantité théorique de 0,1 molécule de silane par nm² de surface de particule) est ajouté à 10 mL de la solution obtenue selon le procédé de préparation 4, la solution obtenue est mise sous agitation à 40°C pendant 48 h.

Procédé de préparation 6b.

La solution obtenue selon le procédé de préparation 4 est post fonctionnalisée par un silane (anhydride 3-(triéthoxysilyl)propylsuccinique). Dans un flacon de 15 mL 20 µL de silane est dilué dans 10 mL de DEG. Dans un flacon de 15 mL, 10 µL de la

solution de silane dilué (correspondant à une quantité théorique de 0,1 molécule de silane par nm² de surface de particule) est ajouté à 10 mL de la solution obtenue selon le procédé de préparation 4, la solution obtenue est mise sous agitation à 40°C pendant 48 h.

Procédé de préparation 6c.

La solution obtenue selon l'exemple 4 est post fonctionnalisée par un silane (O-(propargyloxy)-N-(triéthoxysilylpropyl)uréthane). Dans un flacon de 15 mL, 24 µL de silane est dilué dans 10 mL de DEG. Dans un flacon de 15 mL, 10 µL de la solution de silane dilué (correspondant à une quantité théorique de 0,1 molécule de silane par nm² de surface de particule) est ajouté à 10 mL de la solution obtenue dans l'exemple 4, la solution obtenue est mise sous agitation à 40°C pendant 48 h.

Procédé de préparation 7. Solution colloïdale de nanoparticules avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des molécules de organiques contenant un cycle aromatique dérivées de pyridine et des complexes (DTPA) d'europium.

Dans une bouteille de 2,5 mL, 140 mg d'antennes (2,2':6',2''-terpyridine), 70 mg de NHS (N-hydroxysuccinimide) et 230 mg d'EDC (éthyl(diméthylaminopropyl)carbodiimide) sont introduites avec 2 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) sous agitation vigoureuse. Après 30 minutes, 140 µL d'APTES sont ajoutés.

Dans une bouteille de 10 mL, 200 mg d'acide diéthylénetriaminepentaacétique (DTPA), 0,130 mL d'APTES et 0,065 mL de triéthylamine sont introduits avec 4 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) sous agitation vigoureuse. Après 24 heures, 200 mg d' $\text{d}^3\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté. Après 48 heures la complexation est suffisante. Dans un ballon de 500 mL, 36 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 9mL de $\text{HAuCl}_4 \oplus 3\text{H}_2\text{O}$ à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptopoéthanesulfonate) à 32,8 mM et 3 mL de NaBH₄ 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 contenant le complexe d'europium. Ensuite, 0,200 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) sont également ajoutés à la microémulsion.

La réaction de polymérisation de la silice est complétée par l'addition de 0,800 mL de NH₄OH après 10 minutes. On agite la microémulsion pendant 24 h à 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 µL 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 mélange de 250 mL d'eau distillée et 250 mL d'isopropanol. La solution est laissée à décanter 15 minutes et la phase inférieure contenant les particules est récupérée.

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

La solution ainsi obtenue est alors filtrée à 0,2 µm et diluée par 5 dans du DEG (diéthylèneglycol).

La solution obtenue est alors post-fonctionnalisée avec 3,72 µl de silane (N-(triéthoxysilylpropyl)-O-polyéthylèneoxideurethane) (correspondant à une quantité théorique de 0,1 molécule de silane par nm² de surface de particule) à 40°C sous agitation pendant 48 h.

Résultats

Diamètre moyens et polydispersité des nanoparticules selon les procédés de préparation 1 à 5 (exemples 1 à 5).

Des solutions colloïdales de nanoparticules ont été préparées selon les procédés de préparations 1 à 5 (exemples 1 à 5 respectivement).

Le tableau suivant donne le diamètre moyen et l'indice de polydispersité des nanoparticules telles qu'obtenues selon les exemples 1 à 5.

Exemples	Diamètre moyen	Polydispersité
Exemple 1	50 nm	0,091
Exemple 2	62 nm	0,057
Exemple 3	37 nm	0,060
Exemple 4	41 nm	0,055
Exemple 5a	46 nm	0,050
Exemple 5b	44 nm	0,109
Exemple 5c	55 nm	0,083
Exemple 5d	53 nm	0,081
Exemple 5e	70 nm	0,109

Les figures 1, 2 et 3 présentent les spectres d'excitation et d'émission avec un délai de 0,1 ms pour les exemples 1 à 3 respectivement. Ces données montrent que les nanoparticules présentent une bonne propriété de fluorescence en temps résolu.

Comparaison des propriétés des nanoparticules avant et après étape de chauffage

Pour les exemples 6a à 6c, on a préparé des nanoparticules selon les procédés de préparation 6a à 6c.

Le tableau suivant résume le diamètre moyen, la polydispersité et le potentiel zêta des nanoparticules avant et après l'étape de chauffage, l'étape de chauffage consistant à chauffer la solution de nanoparticules après la post fonctionnalisation à 80°C durant 1h et puis à la refroidir à température ambiante.

Exemples	Valeurs avant chauffage	Valeurs après chauffage
	Diamètre moyen	Diamètre moyen
Exemple 1	50 nm 0,091 n/d	51 nm 0,075 n/d
Exemple 3	37 nm 0,060 n/d	39 nm 0,077 n/d

Exemple 4	41 nm 0,055 n/d	47 nm 0,026 n/d
Exemple 6a	35 nm 0,053 3,69 mV mesuré à pH 6,2	35 nm 0,066 5,15 mV mesuré à pH 6,5
Exemple 6b	35 nm 0,034 13,0 mV mesuré à pH 6,2	34 nm 0,116 -22,2 mV mesuré à pH 6,5
Exemple 6c	33 nm 0,077 13,7 mV mesuré à pH 6,2	38 nm 0,035 -25,0 mV mesuré à pH 6,5

Test de perméation

Nous décrivons ici la fabrication d'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 et la perméation de particules.

Le matériel utilisé est composé de la carotte, de deux bouchons de même diamètre spécialement usinés pour permettre le vissage de raccords, de tube en PVC transparent, d'un patron en PTFE, de colle Araldite et d'un tube de joint silicone commercial.

Enfoncer un des deux bouchons dans le patron, le fixer avec la silicone, puis laisser sécher pendant 30 minutes. Préparer la colle Araldite dans une coupelle en aluminium puis placer la carotte sur le bouchon et la coller, laisser sécher quelques minutes. Faire de même pour le bouchon du dessus. Découper le tube PVC à la longueur correspondante, mettre de la silicone sur la base du tube puis le retourner sur le patron. Mettre-le tout à l'étuve à 50°C pendant ½ heure.

Déterminer le volume de résine époxy en tenant compte du phénomène d'imbibition dans la roche (volume équivalent à 0,4 cm de diamètre de la colonne). La résine époxy est 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, mélanger la

résine avec le durcisseur pendant 10minutes, puis placer le mélange à 50°C pendant 40 à 50 minutes jusqu'à obtention d'un mélange transparent et fluide. Verser lentement le mélange le long du tube PVC, puis laisser à température ambiante pendant deux heures. Placer ensuite l'ensemble à 70°C pendant deux heures. Laisser refroidir à température ambiante.

Une solution d'eau de mer synthétique est composée d'eau minérale (contenant 35 ppm de SiO₂ dissous) dans laquelle sont dissous les sels suivants :

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

A cette solution, est ajouté une quantité connue de d'iodure de potassium – 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.

Nous disposons de suspensions concentrées dans l'eau ou dans le diéthylène glycol (DEG) nanoparticules, selon les exemples précédents. Nous diluons une quantité connue de ces suspensions dans la solution précédente à un volume de 300 à 500 mL de manière à se trouver à une concentration en particules comprise entre 0,1 et 10 mg/L. La suspension est laissée sous agitation légère pendant 10 minutes, puis filtrée sur une membrane de 0,2 µm.

Le montage est composé d'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 le cas d'une perméation de particules, le fluide utilisé est une suspension diluée de particules et de KI. Dans le cas d'un lavage de la roche ou un test de désorption de

particules après perméation, le fluide injecté est de l'eau de mer dégazée sans traceurs.

Dans ces fractions, nous mesurons d'une part l'absorption UV à $\lambda = 254$ nm du fluide. Celle-ci est très faible lorsque le fluide ne contient pas d'iodure, et devient importante en présence de celui-ci. L'absorption UV permet donc de suivre la perméation du traceur idéal. D'autre part, nous mesurons la fluorescence des fractions dans des conditions qui permettent de détecter le(s) fluorophore(s) présent(s) dans les particules. Cette technique permet donc de suivre la perméation des particules.

La roche a 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%

Particules utilisées, préparées selon exemple 4.

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

La figure 4 montre une courbe de perméation de nanoparticules préparées selon le procédé de préparation 4 (comprenant une étape de chauffage à 80°C pendant 1 heure) en comparaison avec le contrôle KI (traceur idéal). Les résultats de perméation montrent que les nanoparticules selon l'invention peuvent être aisément utilisées comme traceurs dans des eaux d'injection. On observe en effet une très bonne corrélation entre les traceurs nanoparticulaires fluorescents et le traceur idéal pris en référence (KI). En particulier, un taux de passage de nanoparticules supérieur à 99% est obtenu avec un écart moyen par rapport au traceur idéal inférieur à 10%. A la connaissance des inventeurs, de tels résultats n'avaient pas été obtenus avec des nanoparticules, possédant des fluorophores détectable par fluorescence résolue en temps, élaborées avec les procédés de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Nanoparticules pour leur utilisation dans l'étude d'un gisement pétrolier, lesdites nanoparticules étant caractérisées en ce qu'elles comprennent :
 - i. un cœur constitué d'un métal noble ou d'un alliage de métaux nobles,
 - ii. une matrice comprenant des polysiloxanes et un fluorophore organométallique lié de manière covalente aux polysiloxanes, ladite matrice étant fonctionnalisée à sa surface pour former des liaisons silanes Si-R, lesdits radicaux –R étant constitués pour au moins 50%, de préférence au moins 75% de radicaux hydrophiles neutres ou chargés, de préférence choisis parmi des polyéthers ou des polyols, ou leurs mélanges.
2. Nanoparticules selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent un cœur essentiellement constitué de particules d'or.
3. Nanoparticules selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles ont un diamètre moyen inférieur à 100 nm, par exemple compris entre 20 nm et 100 nm, de préférence entre 20 nm et 50 nm et un indice de polydispersité inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,1.
4. Nanoparticules selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le fluorophore organométallique est choisi parmi les lanthanides, leurs alliages et leurs mélanges, lesdits lanthanides étant liés à des molécules complexes.
5. Nanoparticules selon la revendication 4, caractérisées en ce que ladite molécule complexante a une coordinance d'au moins 6 et une constante de dissociation pKd supérieure à 10, de préférence supérieur à 15, de préférence, le DOTA ou l'un de ses dérivés.
6. Nanoparticules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que la matrice des nanoparticules est fonctionnalisée de sorte à ce que le potentiel zéta des nanoparticules, mesuré à un pH à 6,5, est inférieur à +10 mV.
7. Nanoparticules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que les radicaux –R des silanes Si-R en surface sont constitués

pour au moins 50%, de préférence au moins 75%, de radicaux hydrophiles neutres.

8. Nanoparticules selon la revendication 7, caractérisées en ce que les radicaux hydrophiles neutres sont choisis parmi les polyols, par exemple le gluconamide, ou les polyéthers, par exemple le polyéthylèneglycol, ou leurs mélanges.
9. Nanoparticules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que les radicaux $-R$ des liaisons silanes sont présents en surface à raison d'au moins un radical $-R$ par nm^2 de surface et de préférence au moins entre 1 et 10 radicaux $-R$ par nm^2 .
10. Procédé de préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules utilisables comme traceurs pour l'étude d'un gisement pétrolier, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - i. on synthétise un cœur de métal noble enrobé d'une matrice de polysiloxane préfonctionnalisée avec des silanes hydrophiles au sein d'une microémulsion inverse,
 - ii. on extrait une solution colloïdale aqueuse de nanoparticules par décantation après déstabilisation de la microémulsion, par exemple dans un mélange eau/isopropanol,
 - iii. on chauffe les nanoparticules à au moins 50°C, par exemple, environ 80°C.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les nanoparticules ne sont jamais en phase sèche solide au cours dudit procédé.
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la solution colloïdale de nanoparticules est lavée après l'étape (ii) d'extraction, par exemple par filtration tangentielle.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'on transfert la solution colloïdale aqueuse de nanoparticules dans un solvant non aqueux, par exemple un polyol, de préférence du diéthylène glycol, avant l'étape de chauffage.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'on procède à une post-fonctionnalisation de la matrice des nanoparticules en

présence d'un solvant non aqueux, par exemple un polyol, de préférence du diéthylène glycol, avant ou après l'étape de chauffage.

15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que l'on filtre la solution colloïdale de nanoparticules obtenue après chauffage et/ou post-fonctionnalisation.
16. Solution colloïdale de nanoparticules, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.
17. Solution colloïdale de nanoparticules selon la revendication 16, caractérisée en ce que les nanoparticules ont en outre les caractéristiques des nanoparticules définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
18. Liquide d'injection pour l'étude d'un gisement pétrolier, comprenant des nanoparticules selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou une solution colloïdale selon l'une des revendications 16 ou 17.
19. Utilisation des nanoparticules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme traceurs dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquels sont destinés à l'étude dudit gisement par diffusion 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.

A B R E G E**UTILISATION DE NANOPARTICULES POUR LE MARQUAGE D'EAUX
D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS**

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, utilisables comme traceurs, pour suivre le mouvement de fluide injectés dans un gisement pétrolier.

Les fluides injectés diffusent à travers un milieu solide géologique qui constitue le gisement pétrolier, permettant ainsi d'étudier ce dernier en suivant le parcours des fluides injectés. L'objectif est notamment de contrôler les flux entre le(s) puits d'injection et le(s) puits de production et/ou d'évaluer les volumes de pétrole en réserve et d'eau dans le gisement et, in fine, d'optimiser l'exploration et l'exploitation pétrolière.

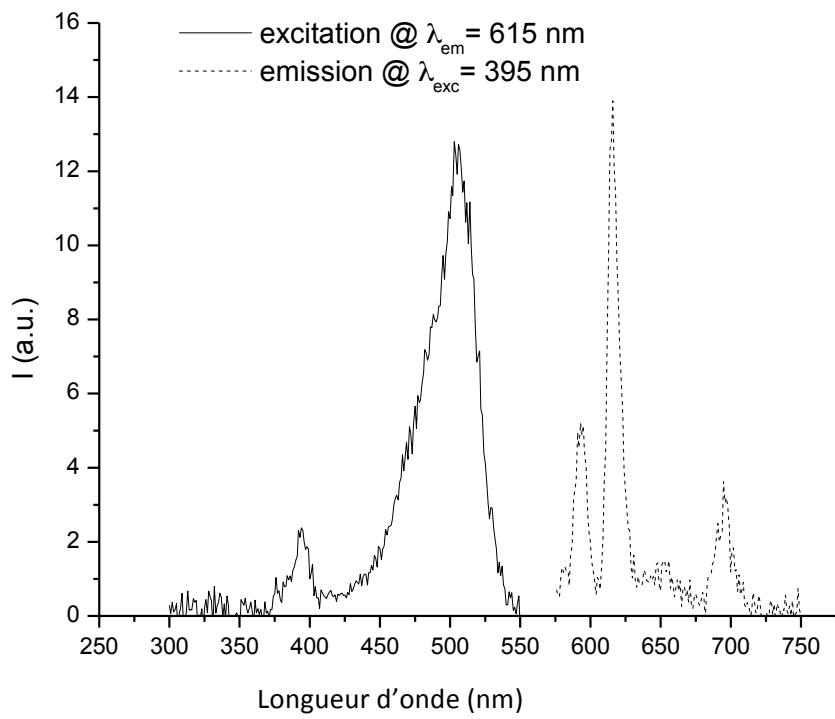


Figure 1

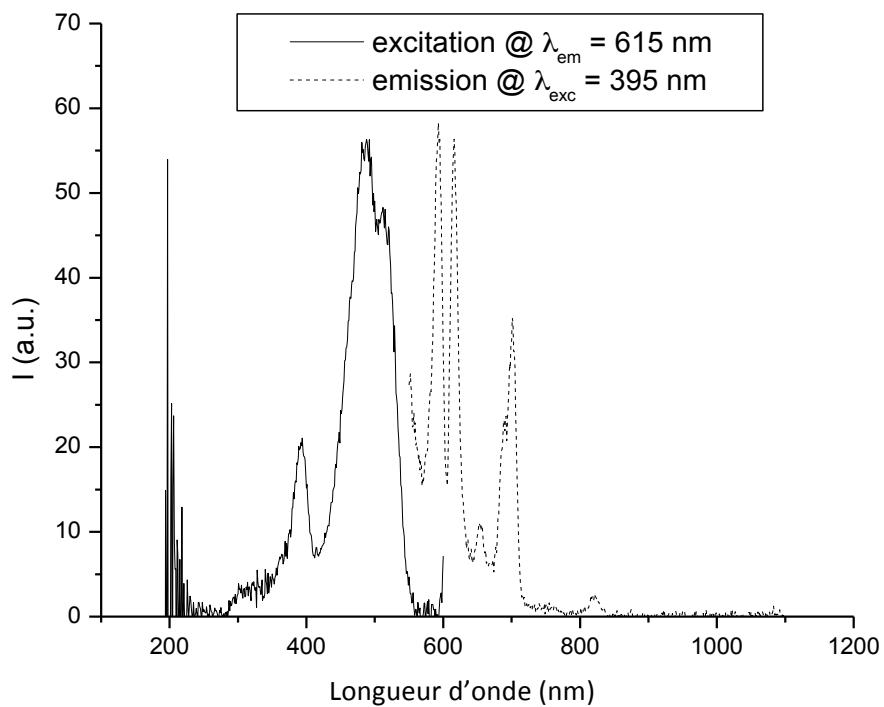


Figure 2

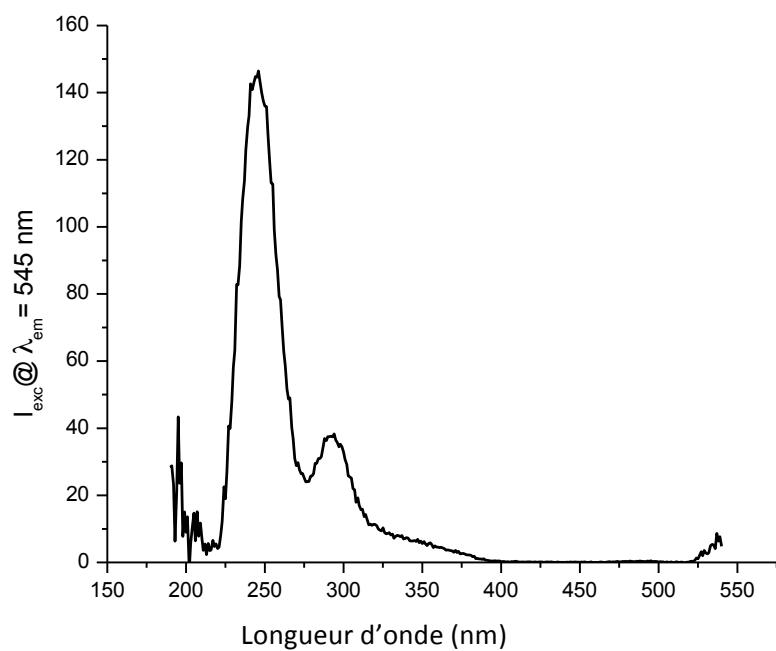


Figure 3a

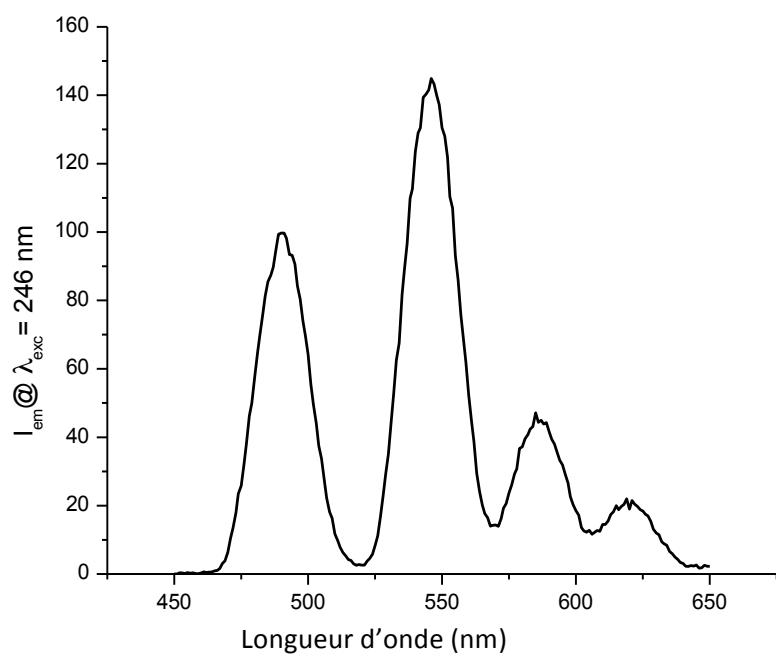


Figure 3b

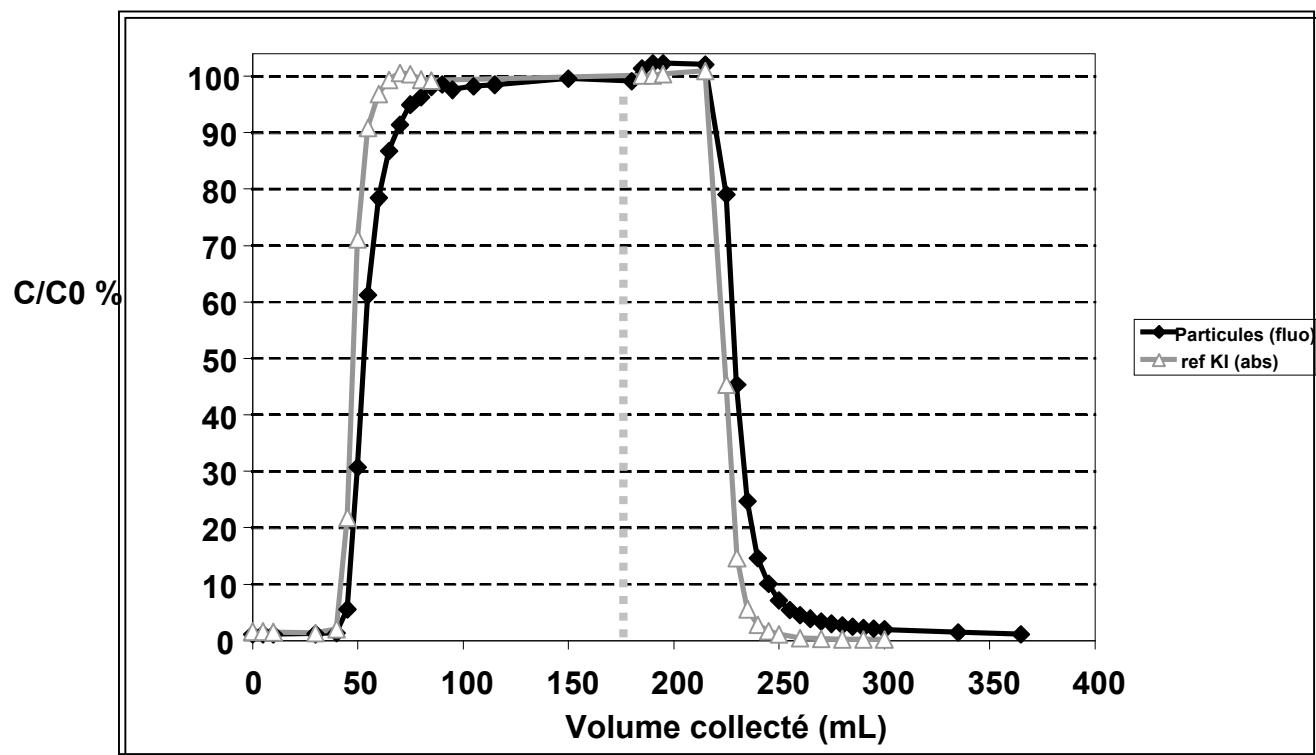


Figure 4

Annexe D : Fluides traceurs à effet mémoire pour l'étude d'un gisement pétrolier

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1155515		
Numéro de soumission	1000115856		
Date de réception	22 juin 2011		
Vos références	TOTAL 0003 FR		
Demandeur	TOTAL SA		
Pays	FR		
Titre de l'invention	FLUIDES TRACEURS A EFFET MEMOIRE POUR L'ETUDE D'UN GISEMENT PETROLIER		
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (2 p.) comment.pdf (1 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (25 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (4 p.)	
Déposé par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O=CABINET PLASSERAUD,C=FR		
Méthode de dépôt	Dépôt électronique		
Date et heure de réception électronique	22 juin 2011, 17:39:12 (CEST)		
Empreinte officielle du dépôt	05:AF:0F:72:E9:77:65:5A:71:8F:D2:B1:FC:45:CA:91:3B:39:B0:7A		

UTILISATION DE NANOPARTICULES POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS

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 ») 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.

- 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.* » 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 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 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 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.

- 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.
- 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, leur spectres d'excitation, leur durée de vie d'émission ou leurs rendements quantiques.
- 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).

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 5 the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution », J. Fluorescence, 1996, 6, 147).

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 10 inconvénient pour l'interprétation des courbes de traçage et des quantifications.

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.

15 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 20 indicateurs pour la détermination de pharmacocinétiques ou biodistributions particulières au sein d'organismes.

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

25 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.

30

PROBLÈME TECHNIQUE ET OBJECTIFS À ATTEINDRE

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

35 - 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 ;
- 5 - 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.

10

BRÈVE 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:

20

25

30

35

- 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.

5

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;
- 10 • 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,
- 15 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 DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

25 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.

Les nanoparticules:

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

- 35 • 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.

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.

10

Ces nanoparticules sont aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin, qui 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.

- 15 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,
20 Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, et leurs mélanges et/ou alliages.

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
25 TiO₂, ZnO, CeO₂, Fe₂O₃, ...) 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 permettant d'améliorer leur absorption et leurs mélanges et/ou alliages,
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;
35 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 liaisons silanes Si-R en surface et issus:

- 5 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,
- 10 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,
- 15 iii. d'un ou plusieurs composés, de préférence de polymères, hydrophobes;
- iv. ou de leurs mélanges.

La matrice peut comprendre le cas échéant, d'autres matériaux, choisis dans le groupe constitué par les silices, les alumines, les zircons, les aluminates, les aluminophosphates, 20 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.

Dans un mode de réalisation particulier, lesdites nanoparticules comprennent :

- un cœur constitué d'un métal noble ou d'un alliage de métaux nobles,
- 25 - 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 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 30 mélanges.

Avantageusement, la matrice des nanoparticules comporte des radicaux -R greffés à raison d'au moins un radicaux R pour 10 nm² de surface et de préférence au moins une pour 1 35 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 zéta de la matrice des nanoparticules en fonction du sous-sol à étudier.

- 5 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.

10

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.

15

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

20

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.

- 25 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 30 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.

35

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.

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 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 former des liaisons covalentes et donc à modifier leur propriétés de luminescence.

10

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,
- 15 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.

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 20 traceur portant des fluorophores, et notamment en fonction du pH, de la température, et/ou 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 25 peut citer la fluorescéine (par exemple fluorescéine isothiocyanate FITC), la rhodamine (par exemple Rhodamine B isothiocyanate RBITC) ou d'autres entités fluorescents 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.

30

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.

35

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.

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,

- 5 liés à des molécules complexantes, et de préférence leuropium et le terbium.

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

10

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, pKd, supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

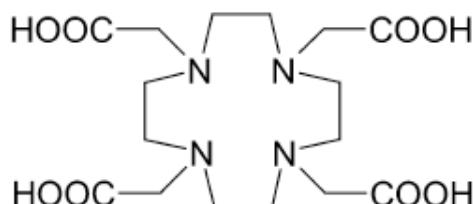
15 Au sens de l'invention, par constante de dissociation pKd, on entend la mesure de l'équilibre entre les ions à l'état complexé par les ligands et ceux libres dissociés dans le solvant. Précisément, c'est moins le logarithme en base 10 du produit de dissociation (-log(Kd)), défini comme la constante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

20

De tels agents complexes 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.

25

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



30

ou l'un de ses dérivés.

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 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 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.

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 nanoparticule sont choisies 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 moins un fluorophore organométallique choisi parmi l'europium (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 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 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.

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).

5

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 zéta, 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 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.

10 15 Des nanoparticules utilisables dans le procédé de l'invention et de leur préparation sont présentées dans les Exemples ci-dessous.

Méthodologie

20 Dans une application préférée du procédé selon l'invention, on injecte le liquide 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.

25 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, plus préférentiellement encore, par filtration tangentielle et de préférence par utilisation de membrane utilisant de seuils de coupures inférieurs à 300 kDa

30 35 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 (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.

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
5 en déduit les modifications induites par les conditions physico-chimiques rencontrées lors 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
10 traversé. Dans un autre mode de réalisation particulier, on en déduit les variations de pH dans le sous-sol traversé. Dans un autre mode de réalisation particulier, on en déduit le taux d'exposition à certains hydrocarbures.

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

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 :

- 20 • 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.
- 25
- 30 Avantageusement, ce liquide comprend de l'eau et des nanoparticules (ou mélange de nanoparticules) telles que définies ci-dessus.

Utilisation des nanoparticules

- 35 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.

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.

EXEMPLES.

10 Description des figures

]] 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

15]] 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, gate d'acquisition 5 ms).

20]] 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, gate d'acquisition 5 ms).

25]] 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, gate d'acquisition 5 ms).

30]] La figure 5 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour l'europium à 615 nm des trois solutions selon la préparation 1 à différents pH (délai 0.1 ms, gate d'acquisition 5 ms).

35]] La figure 6 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour l'europium à 615 nm des deux solutions de nanoparticules selon la préparation 1 dans le DEG et un mélange DEG/eau (délai 0.1 ms, gate d'acquisition 5 ms).

35]] 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, gate d'acquisition 5 ms.

Préparation 1. Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivés de fluorescéine et des complexes (DTPA) d'europtium.

- 5 Dans une bouteille de 10 ml, 200 mg d'acide diéthylènetriamine-pentaacétiquebisanhydride (DTPABA), 0,130 mL d'APTES et 0,065 mL de triéthylamine sont introduits avec 4 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) sous agitation vigoureuse. Après 24 heures, 200 mg d'EuCl₃,6H₂O 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
- 10 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 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 HAuCl₄·3H₂O à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptopéthanesulfonate) à 32,8 mM et 3 mL de NaBH₄ à
- 15 412 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 contenant le complexe d'europtium. Ensuite, 0,200 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) sont également ajoutés à la microémulsion.
- 20 La réaction de polymérisation de la silice est complétée par l'addition de 0,800 mL de NH₄OH après 10 minutes. Le système de la microémulsion continue pendant 24 h sous agitation à 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 µL de Silane-gluconamide sont à nouveau ajoutés à la solution toujours sous agitation à température ambiante.

- 30 Après 24 h, la microémulsion est déstabilisée dans une ampoule à décanter par ajout d'un 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 taux de purification supérieur à 500.

- 5 La solution ainsi obtenue est alors filtrée à 0,2 µm et diluée par 5 dans du DEG (diéthylène glycol). 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 salé (jusqu'à 100 g de sels/L)

10 **Préparation 2 : Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de rhodamine B et des complexes (DTPA) d'europium.**

La synthèse est similaire à celle décrite pour la préparation 1 à la différence que les 20 mg
15 de fluorescéine isothiocyanate sont remplacées par 20 mg de rhodamine B isothiocyanate (RBTC). 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.

20 **Préparation 3 : Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de fluorescéine et des complexes (DTPA) de terbium.**

La synthèse est similaire à celle décrite pour la préparation 1 à la différence que les 200 mg
25 d'EuCl₃,6H₂O sont remplacés par 200 mg de TbCl₃,6H₂O. 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.

30 **Préparation 4 : Solution colloïdale de nanoparticules (diamètre 50 nm) avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de rhodamine B et des complexes (DTPA) de terbium.**

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'EuCl₃.6H₂O sont remplacés par 200 mg de TbCl₃.6H₂O. Le reste de la synthèse est identique. La solution ainsi obtenue est composée de particules de taille moyenne 46 nm et d'indice de polydispersité 0,073.

5 Résultats

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

- 10 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 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
15 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'europium) en relation avec le temps de traitement thermique à 80°C lorsque l'excitation 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
20 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 température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 3

- 25 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 résolus. La figure 2 montre le spectre d'émission des trois solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 285 nm.
30

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.

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

Deux échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la 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
10 en temps résolus. La figure 3 montre le spectre d'émission des deux solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 330 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
15 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.

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

Trois échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la 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
25 en temps résolus. 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
30 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.

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

Trois échantillons de 1 mL de solutions colloïdales de nanoparticules sont obtenus selon la

- 5 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 résolus. La figure 5 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour leuropium à 615 nm des trois solutions à ces différents pH ambiante.

10

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.

15 **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 obtenues selon la préparation 1 et dispersées respectivement dans 5 mL d'eau et dans 5 mL de DEG. Les

- 20 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 résolus. La figure 6 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour leuropium à 615 nm des deux solutions.

- 25 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.

30 **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 résolus. La figure 7 montre le spectre 5 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.

10 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.
- 10 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.
- 15 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,
 - 20 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,
 - 25 iii. d'un ou plusieurs composés hydrophobes;
 - iv. ou de leurs mélanges.
- 30 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 zéta, 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.

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 zéta 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 zéta ajusté de sorte à interagir avec des roches spécifiques du sous-sol.
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;
 - 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.
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.
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.
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'europium ou le terbium, ledit lanthanide étant lié à un agent complexant.
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'euroium ou le terbium lié à un agent complexant.

15. Fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en
5 ce que l'agent complexant est choisi dans le groupe constitué par le DTPA, le
DOTA et leurs dérivés.
16. Utilisation d'un fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à
10 15, dans l'étude d'un gisement d'hydrocarbure, par exemple un gisement
pétrolier.
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.
15

A B R E G E**UTILISATION DE NANOPARTICULES POUR LE MARQUAGE D'EAUX
D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS**

5

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.

10

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 15 permet d'en déduire des informations sur les caractéristiques du gisement pétrolier.

1/4

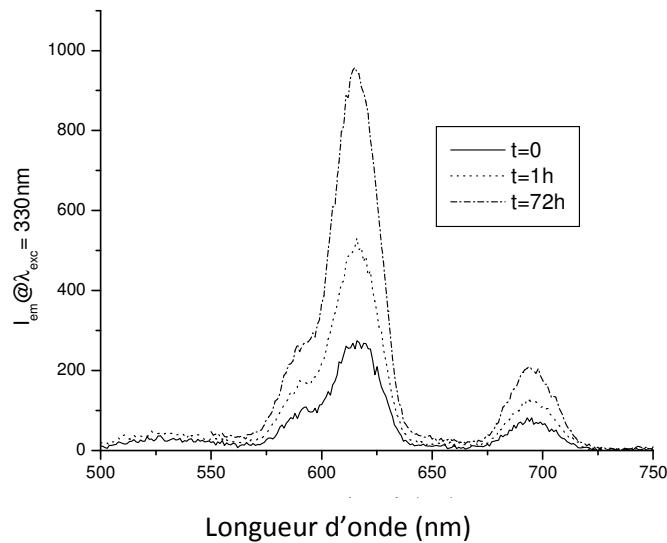


Figure 1a

5

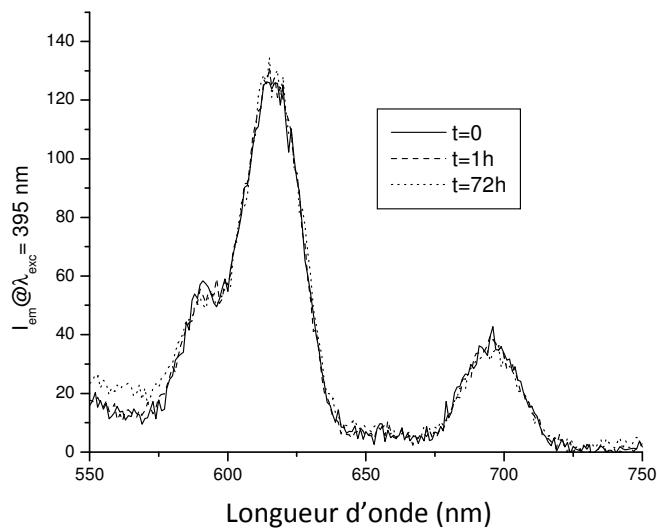
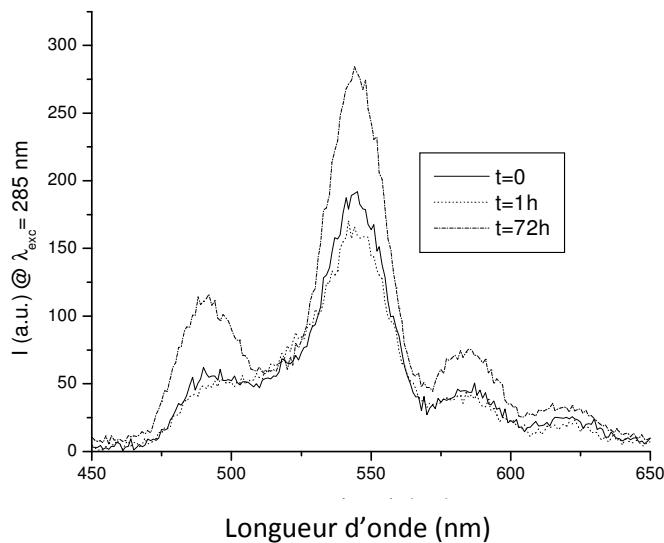


Figure 1b

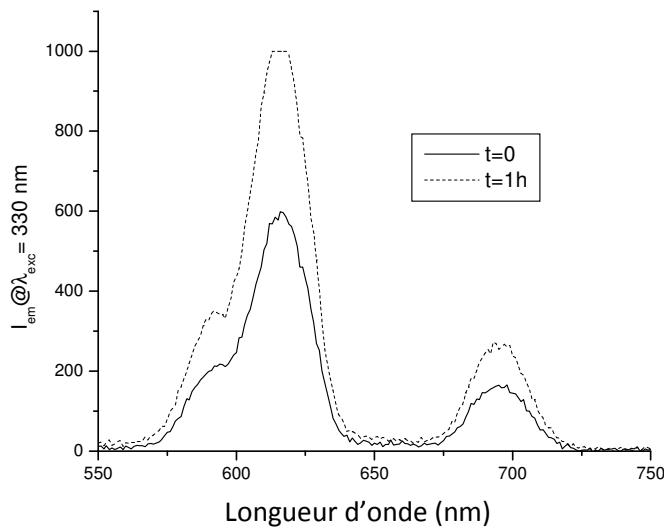
10

15

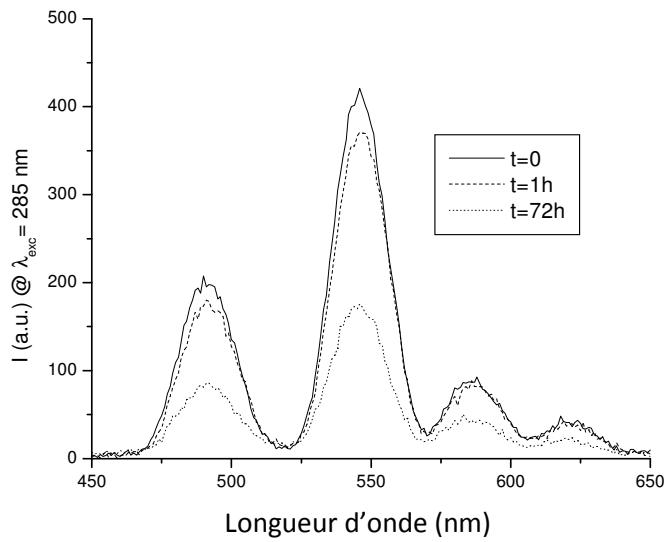
**Figure 2**

5

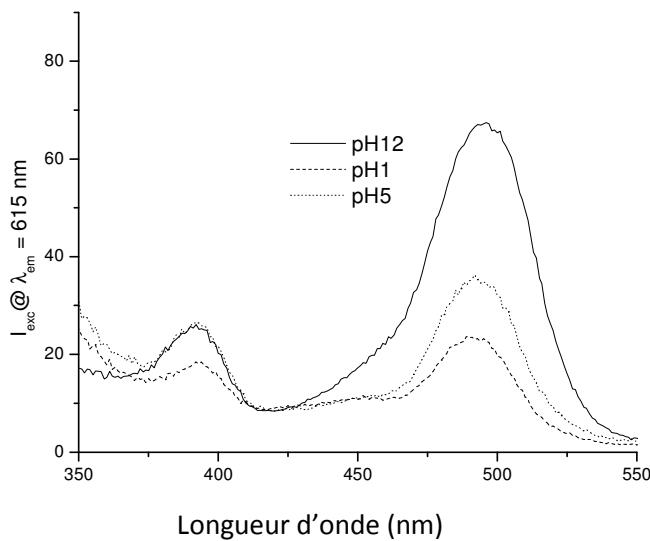
10

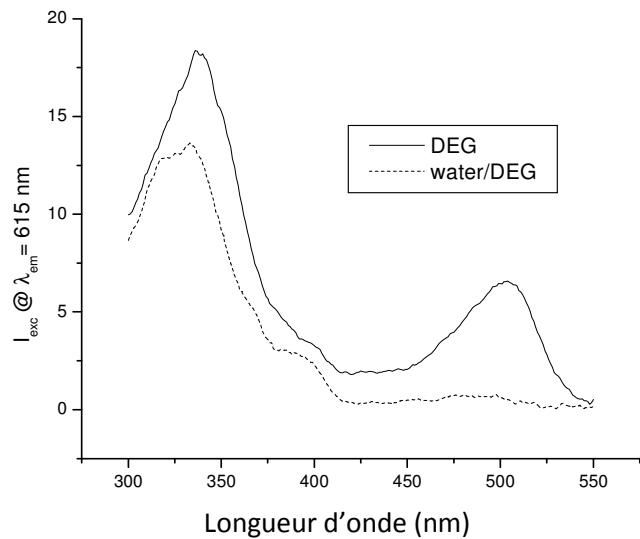
**Figure 3**

15

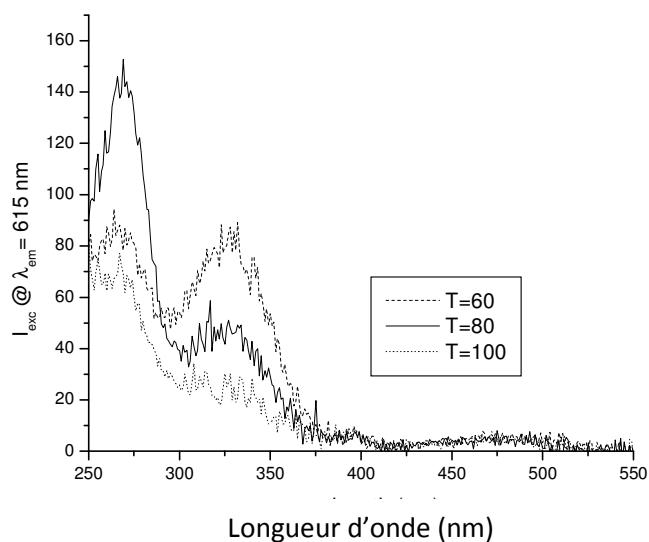
**Figure 4**

5

10 **Figure 5**

**Figure 6**

5

**10 Figure 7**

Annexe E : Méthode pour ajuster le taux d'inhibiteurs dans un puits de pétrole ou de gaz

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1363287		
Numéro de soumission	1000221535		
Date de réception	20 décembre 2013		
Vos références	BFF130596ER/SSO		
Demandeur	TOTAL SA		
Pays	FR		
Titre de l'invention	METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUITS DE PETROLE OU DE GAZ		
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (3 p.) comment.pdf (2 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (26 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (5 p.)	
Déposé par	EMAIL=renard@plass.com,CN=Emmanuelle RENARD,O=CABINET PLASSERAUD,C=FR		
Méthode de dépôt	Dépôt électronique		
Date et heure de réception électronique	20 décembre 2013, 16:19:56 (CET)		
Empreinte officielle du dépôt	FE:E1:25:84:34:DE:3F:FE:74:C5:A9:47:6F:5D:D1:AF:18:8F:BE:6E		

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
DATE		Cabinet Plasseraud
N° D'ENREGISTREMENT		52 rue de la Victoire
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		75440 PARIS CEDEX 09
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE		FR
PAR L'INPI		
Vos références pour ce dossier		
BFF130596ER/SSO		
2 NATURE DE LA DEMANDE		
Nature Brevet d'invention		
3 TITRE DE L'INVENTION		
Titre METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUITS DE PETROLE OU DE GAZ		
4 PRIORITÉ		
5-1 DEMANDEUR		
Personne morale		
Nom		TOTAL SA
Affaire suivie par		
Rue		2 place Jean Millier La Défense 6
Code postal et ville		92400 COURBEVOIE
Pays		FR
Nationalité		FR
Forme juridique		Société anonyme
N° SIREN		542 051 180
Code APE-NAF		
N° de téléphone		
N° de télécopie		
Courrier électronique		
5-2 DEMANDEUR		
Nom		UNIVERSITE LYON 1
Affaire suivie par		

Rue	43 bd du 11 novembre 1918
Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement public
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
5-3 DEMANDEUR	Personne morale
Nom	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
Affaire suivie par	
Rue	3, rue Michel Ange
Code postal et ville	75794 PARIS CEDEX 16
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement Public, Scientifique et Technologique (EPST)
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
6 MANDATAIRE	
Nom	Cabinet Plasseraud
Qualité	Cabinet CPI : 06-0101, pas de pouvoir
Rue	52 rue de la Victoire
Code postal et ville	75440 PARIS CEDEX 09
Pays	FR
N° de téléphone	00 33 1 40 16 70 00
N° de télécopie	00 33 1 42 80 01 59
Courrier électronique	info@plass.com
7 RAPPORT DE RECHERCHE	
Type d'établissement	Établissement immédiat

8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES						
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE						
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS						
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique		Détails			
Inventeur	Design.PDF					
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf		page(s) 26, D 23, R 2, AB 1			
Drawings	dessins.pdf					
12 MODE DE PAIEMENT						
Mode de paiement	Prélèvement du compte client					
Numéro du compte	3200					
13 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer		
062 Dépôt d'une demande électronique	EURO	26	1	26		
063 Rapport de recherche	EURO	500	1	500		
Total	EURO					
14 ANNOTATION						
15 DATE ET SIGNATURE						
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Emmanuelle RENARD; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1					
Date	20 December 2013					
Signataire	Mandataire					

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 06.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	BFF130596ER/SSO
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUITS DE PETROLE OU DE GAZ
LE(S) DEMANDEUR(S)	TOTAL SA, UNIVERSITE LYON 1, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	HURTEVENT
Prénom	Christian
Rue	c/o TOTAL SA CSTJF-EB 279 Avenue Larribau
Code postal et ville	64000 PAU
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	BARAKA-LOKMANE
Prénom	Salima
Rue	c/o TOTAL SA CSTJF-EB 279 Avenue Larribau
Code postal et ville	64000 PAU
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	ORDÓÑEZ-VARELA
Prénom	John-Richard
Rue	c/o TOTAL SA CSTJF-EB 279 Avenue Larribau
Code postal et ville	64000 PAU
Pays	FR
INVENTEUR 4	
Nom	TILLEMENT

Prénom	Olivier
Rue	305 rue des Fours
Code postal et ville	69270 FONTAINES SAINT-MARTIN
Pays	FR
INVENTEUR 5	
Nom	BRICHART
Prénom	Thomas
Rue	20 rue de Sainte Anne
Code postal et ville	56000 VANNES
Pays	FR
INVENTEUR 6	
Nom	MARTINI
Prénom	Matteo
Rue	17 place de l'Europe
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Emmanuelle RENARD; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	20 December 2013
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

**METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS
DANS UN PUITS DE PETROLE OU DE GAZ**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en
10 temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15

Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers, la récupération de pétrole peut être améliorée en injectant de l'eau dans le gisement, via un puits d'injection, de manière à pousser le pétrole du gisement
20 hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux souterraines peut résulter en la formation d'espèces chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de
25 fonctionnement des installations. Plus particulièrement, des dépôts de sulfate de baryum, de carbonate de calcium ou de sulfures de zinc et de plomb, par exemple, sont notamment susceptibles de se former dans des conditions d'exploitation à haute pression et haute température ou
30 lors de la mise en contact de la saumure injectée pour extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène ou les ions contenus dans le réservoir. La production

d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le pétrole ou le gaz peut entraîner les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les 5 canalisations et les équipements de surface et de bloquer les systèmes de pompage. Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation.

10 Pour empêcher ou ralentir ces phénomènes, des additifs sont injectés dans la formation souterraine ou dans les puits de gaz ou de pétrole. Un exemple de tels additifs est constitué des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection d'un fluide 15 contenant un inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer les inconvénients précités et d'éviter ou de retarder le démontage des installations en vue de leur nettoyage.

20

Le dosage de ces inhibiteurs constitue toutefois un aspect essentiel de la production d'hydrocarbures, afin de s'assurer qu'ils sont présents en quantité suffisante pour remplir leur fonction et, en cas de besoin, 25 d'injecter en temps utile une quantité supplémentaire d'inhibiteur, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnemental.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser ces 30 inhibiteurs sont souvent peu précises et/ou longues et nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation. Un des exemples de ces méthodes est le dosage d'inhibiteurs de corrosion par

le méthyl orange. Bien que cette technique présente une grande souplesse, elle manque cruellement de fiabilité et présente une incertitude relative très importante sur les résultats.

5

Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique précise est nécessaire sur un certain nombre d'éléments spécifiques d'une des molécules utilisées (mesure du taux d'azote ou de phosphore par exemple, méthode dite Hyamine pour les polymères). Ces mesures peuvent être réalisées soit par spectrométrie de masse et/ou par séparation et concentration à l'aide de dispositifs analytiques tels que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques sont à la fois complexes et difficiles à mettre en place.

La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre au fait que ces inhibiteurs sont généralement si efficaces qu'ils ne sont présents dans le fluide injecté qu'à hauteur de quelques ppm, et par la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la détection des inhibiteurs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser ces inhibiteurs directement sur site, dans les eaux de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'inhibiteurs de dépôts minéraux et de corrosion et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en associant ces inhibiteurs à un ion lanthanide et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui présente des temps d'émission très courts, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des inhibiteurs ainsi marqués. Le dosage des inhibiteurs peut alors être effectué par quantification du signal de phosphorescence émis, avec une précision inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm.

Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier spécifiquement le type d'inhibiteur (de dépôts minéraux ou de corrosion), même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole, en fonction de sa signature optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et d'émission et les durées de vie des signaux émis.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole, comprenant les étapes successives suivantes :

- le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
- la détection et la quantification de l'inhibiteur marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide extrait du puits de production, et
- si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite valeur prédéterminée.

15

Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

25 La méthode selon l'invention comprend essentiellement la détection et la quantification, par fluorescence en temps résolu, d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion, marqué par un lanthanide, qui est présent dans le fluide extrait d'un puits de production de pétrole ou 30 de gaz.

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-

dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et 5 de fer et leurs mélanges. Les inhibiteurs de dépôts minéraux utilisables selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi :

- les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP),
- 10 - les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylène phosphonique) (HEMPA),
- les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le 20 poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères 25 d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphénylether sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide 30 maléique et d'acide acrylique,

- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés, en particulier les
- 5 polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammonium quaternaire, tels que les copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate et les copolymères
- 10 d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate.

Par "inhibiteur de corrosion", on entend un composé capable de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau, typiquement un métal ou un alliage métallique, due à l'action sur ce matériau d'un oxydant tel que le dioxygène ou l'ion H^+ . Des exemples d'inhibiteurs de corrosion sont notamment les mono-, di- et triamines telles que la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine ou l'octadécyamine, ainsi que les amino-alcools tels que le diéthylaminoéthanol, les ammoniums quaternaires et les bétaines.

Des lanthanides utilisés comme marqueurs selon l'invention peuvent être choisis parmi les éléments de numéro atomique 57 (lanthane) à 71 (lutécium), tels que Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou alliages. Les lanthanides préférés pour une utilisation selon l'invention sont l'europium (Eu) et

25 le terbium (Tb).

Selon une première forme d'exécution de l'invention, plus particulièrement adaptée aux inhibiteurs de type

polymérique, le marquage de l'inhibiteur par le lanthanide peut être effectué dans un fluide injecté dans le puits. On enregistre la signature optique de l'inhibiteur marqué, correspondant à ses caractéristiques 5 d'émission, d'excitation et de durée de vie, qui est ensuite comparée avec les données recueillies à partir du fluide extrait. Il est ainsi possible d'identifier et de quantifier l'inhibiteur marqué au sein du fluide extrait du puits de production.

10

Dans cette forme d'exécution de l'invention, le marquage de l'inhibiteur à l'aide du lanthanide peut être effectué de différentes manières.

15

Dans une première variante adaptée notamment aux inhibiteurs de type polymérique, une molécule complexant le lanthanide peut être greffée sur le squelette de l'inhibiteur. Par "molécule complexante", on entend toute molécule capable de former avec le lanthanide un complexe

20

comprenant au moins deux liaisons de coordination. On choisit de préférence une molécule complexante ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple d'au moins 8, et une constante de dissociation du complexe avec le lanthanide supérieure à 10 et de préférence supérieure à

25

15. Ces molécules complexes sont avantageusement des molécules chélatantes polydentates choisies notamment parmi les polyamines et les polyacides carboxyliques, tels que l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et

30

le DOTA-GA (macrocycle azoté portant 3 fonctions carboxyle et une fonction anhydride glutarique), le DOTAM (macrocycle azoté portant 4 fonctions amines) et le DO3AM (macrocycle azoté portant 3 fonctions amines et une

fonction aminoéthyl éthanamide. On veillera, dans cette variante de l'invention, à ce que la taille de la molécule chélatante et le nombre de molécules chélatantes par molécule d'inhibiteur ne perturbent pas le 5 fonctionnement de ce dernier.

Dans une seconde variante, adaptée plus particulièrement aux inhibiteurs de type chélates présentant une constante de complexation avec les ions lanthanides supérieure à 10 10, le marquage de l'inhibiteur peut être réalisé par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur. Dans cette variante, les molécules d'inhibiteur marquées peuvent représenter de 1/100 à 1/1000 des molécules totales d'inhibiteur injectées dans le puits.

15

Selon une seconde forme d'exécution de l'invention, l'inhibiteur peut être marqué dans le fluide extrait du puits de production, après l'étape d'extraction. Dans cette forme d'exécution, des ions lanthanides sont 20 introduits dans le fluide extrait et forment des complexes avec les inhibiteurs présents. La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet d'identifier et de 25 quantifier les inhibiteurs présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'inhibiteur est détecté, et son taux quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en 30 temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur l'application d'un

délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent, comme indiqué dans les Exemples. La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être comprise entre 300 et 800 nm. Le délai d'intégration peut être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms. Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité de la mesure. La durée de récolte des photons peut aller de 5 à 10 ms, par exemple. Cette méthode peut être appliquée de différentes manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à différentes concentrations d'inhibiteur, pour en déduire la concentration de l'inhibiteur dans l'échantillon. En variante, il est possible de détecter plusieurs inhibiteurs dans l'échantillon testé en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs obtenues avec celles connues pour les différents inhibiteurs.

FIGURES

La Figure 1 illustre le spectre d'excitation de mélanges Tb - DETMP

La Figure 2 illustre la courbe de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en PPCA sulfonaté

La Figure 3 représente la courbe de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration en inhibiteur F11

5 **La Figure 4** représente les spectres d'excitation de mélanges Tb - IDOS - DETMP dans de l'eau de production du Qatar

La Figure 5 illustre les courbes de décroissance de mélanges Tb - PPCA sulfonaté - cyclohexylamine - morpholine

10 **La Figure 6** illustre les spectres d'émission de différentes concentrations d'inhibiteur F11 marqué DOTA-GA(Tb)

La Figure 7 illustre le spectre d'émission d'un inhibiteur de type polyéthylèneimine greffée DOTA-GA(Eu)

15 **Les Figures 8 et 9** illustrent respectivement les spectres d'excitation de mélanges Tb - PPCA sulfonaté avec un délai d'intégration de 0,1 ms et 3 ms

La présente invention sera mieux comprise à la lumière 20 des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

25 **EXEMPLES**

Exemple 1 - Détection du DETMP marqué par complexation

On prépare quatre solutions de concentrations variables 30 entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 µl de solution de DETMP (inhibiteur de la formation de sulfate et carbonate de calcium) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On

ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 0,5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le 10 délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 400 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. Les 15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 1.

On observe sur la Figure 1 une modification des intensités et de la forme des pics sur les spectres d'excitation traduisant une complexation des ions terbium 20 par le DETMP. Cet exemple montre qu'il est ainsi possible de détecter le DETMP entre 0,5 et 5 ppm.

Exemple 2 – Détection d'un inhibiteur polymérique marqué par complexation

25

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 μl de solution de PPCA sulfonaté (IDOS 150 fourni par REP, qui est un inhibiteur de dépôts de baryum et de strontium) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Concentration en PPCA sulfonaté (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.0	1.7
1.0	10.0
2.0	20.0
2.9	28.5
3.8	38.0
4.8	42.5
5.7	48.4
6.5	56.3
7.4	62.1
8.3	68.1
9.1	74.4

15

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 2. Il ressort de cette Figure que l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est

ainsi possible de déterminer aisément la quantité de PPCA sulfonaté jusqu'à une concentration inférieure à 10 ppm et avec une précision inférieure à 1 ppm.

5 **Exemple 3 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par complexation**

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à 10 1000 µl de solution de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique, ou FL1 (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une 15 concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société 20 Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

25 Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Concentration en F11 (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.00	1.8
0.10	7.0
0.20	11.2
0.29	13.2
0.38	17.8
0.48	19.0
0.91	25.4
1.30	30.8
1.67	30.7
2.00	30.3
3.33	27.1

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 5 3. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est ainsi possible de déterminer aisément la quantité de F11 jusqu'à une concentration inférieure à 1 ppm et avec une précision inférieure à 0,1 10 ppm.

Exemple 4 - Détection d'inhibiteurs de dépôts marqués par complexation dans l'eau du Qatar

15 On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de dépôts en additionnant des volumes de 0 à 20 µl de solution de DETMP ou de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans à 2 mL d'eau de production d'un puits situé au

Qatar. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le 10 délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 280 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les 15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 4. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité de fluorescence est clairement modifiée par l'ajout de PPCA sulfonaté ou de DETMP. Il est donc possible de déterminer des concentrations de PPCA sulfonaté et de DETMP dans les 20 eaux de production du Qatar à des concentrations inférieures à 1 ppm.

Exemple 5 – Détection d'inhibiteurs de corrosion marqués par complexation

25

On prépare trois solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine ou morpholine à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le 5 délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{exc} = 10$ 270 nm et $\lambda_{em} = 545$ nm. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

15

Tableau 3

Solution	t_1	t_2
10 ppm Tb	0,185	-
10 ppm Tb + 1 ppm cyclohexylamine	0,112	0,286
10 ppm Tb + 1 ppm morpholine	0,047	0,253

On observe ici l'apparition d'une deuxième vitesse de décroissance lors de l'ajout d'un inhibiteur de 20 corrosion. Celle-ci permet leur discrimination vis-à-vis des ions terbium libre et donc leur détection.

Exemple 6 - Détection d'un mélange d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion marqués par complexation

25

On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion et de dépôt en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine,

morpholine (inhibiteurs de corrosion) ou PPCA sulfonaté (inhibiteur de dépôts) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions 5 sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs 10 Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

15 Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{exc} = 270$ nm et $\lambda_{em} = 545$ nm. L'ensemble des courbes obtenues est regroupé dans sur la Figure 5. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles, et les résultats sont regroupés dans 20 le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Produit	t1	t2
TbCl3	0,185	-
TbCl3 + PPCA sulfonaté	0,185	0,720
TbCl3 + PPCA sulfonaté + hexylamine	0,185	0,747
TbCl3 + PPCA sulfonaté + hexylamine + morpholine	0,185	0,776

25 On observe ici que la composante longue de la décroissance pour les trois mélanges d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion est différente pour chacun des

mélanges. Ceci permet de déterminer la durée de vie de chaque produit indépendamment et de séparer la contribution en intensité de chacune des fluorescences. Il est ainsi possible de connaître la concentration d'un 5 mélange d'inhibiteurs avec une bonne précision.

Exemple 7 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par greffage-complexation

10

Dans un flacon de 10 mL, on place 5 mL de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb), ou F11, à 30% en masse. Le pH est alors ajusté à environ 6,3 par ajout 15 d'environ 50 µL d'HCl 6M. Dans un second flacon de 15 mL, on place 5 mL de diéthyléneglycol (DEG) ainsi que 40 mg de DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) et 18 µL de diethylenetriamine (DETA). Le pH de cette seconde solution est ajusté à environ 7,2 par ajout d'environ 30 20 µL d'HCl 6M. Les deux solutions sont placées sous agitation magnétique pendant 24h.

Après 24h on ajoute, dans le premier flacon contenant le F11, 101 mg d'1-éthyl-3-(3-dimethylaminopropyl) 25 carbodiimide (EDC) et 170 mg de N-hydroxysuccinimide (NHS). Le pH est alors à nouveau ajusté à 6,3. Après 15 minutes, le contenu des deux flacons est mélangé. Le pH est ajusté à 7,2. Après 24h on ajoute 20 mg de TbCl₃.6H₂O (Société Nano-H, France) et la solution est placée dans 30 une étuve à 80°C pendant 24h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN® à 10 kDa.

- On prépare 7 solutions contenant différentes concentrations d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) par addition de volumes de 0 à 1000 μL d'une solution d'inhibiteur à 100 ppm à des volumes d'eau de 1000 à 5 2000 μl , afin d'obtenir des concentrations en inhibiteur comprises entre 0 et 50 ppm et un volume total de 2 mL. Une solution contenant 50 ppm de TbCl_3 est également préparée pour référence.
- 10 Une solution de 2 mL d'eau contenant 1 ppm d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) est ensuite analysée.
- Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon 15 de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.
- 20 Un ensemble de spectres d'émission est réalisé entre 450 et 650 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 6. On observe clairement sur cette Figure les pics d'émission caractéristiques du terbium à 485, 545, 575 et 620 nm. De plus, on observe clairement 25 une augmentation de l'intensité en fonction de la quantité d'inhibiteur marqué présent en solution. Ceci permet d'affirmer qu'il est possible de détecter cet inhibiteur marqué à une concentration inférieure à 0,75 ppm avec une bonne précision.

Exemple 8 - Détection de polyéthylèneimine marquée par greffage-complexation

Dans un flacon de 100 mL, on place 4,6 mL de
 5 polyéthylèneimine (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb) à 10% en masse. On ajoute 29,3 mg de DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) ainsi que une quantité suffisante d'eau distillée pour atteindre un volume total de 60 mL. La solution est agitée par
 10 agitation magnétique pendant 2h. On ajoute alors 30,0 mg d'EuCl₃.6H₂O (Société Nano-H, France) à la solution préparée. L'ensemble est placé dans une étuve à 80°C pendant 12h environ. Après refroidissement à température ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN®
 15 à 10 kDa avec un taux supérieur à 1000.

On prépare une solution de 2 mL d'inhibiteur greffé DOTA-GA(Eu) à 1 ppm.

20 Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la
 25 lampe est réglée à 100 Hz.

On réalise un spectre d'émission de la solution préparée entre 550 et 750 nm avec $\lambda_{exc} = 595$ nm. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 7.

30 On observe clairement sur cette Figure les pics caractéristiques de l'europium à 595, 615 et 700 nm. Cet essai montre qu'il est possible de marquer des

inhibiteurs tels que la polyéthylèneimine par un complexe comme le DOTA-GA(Eu) et de les détecter à des concentrations inférieures à 1 ppm.

5 **Exemple 9 - Etude de la variation du délai d'intégration**

On prépare quinze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 µl de solution de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans 2 mL 10 d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

15 Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). La durée de récolte des photons est fixée à 5 ms. La 20 fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm avec un délai de 0,1 ms ou 3 ms. Les spectres obtenus sont 25 présentés sur les Figures 8 et 9, respectivement. En comparant les Figures 8 et 9, on remarque que l'augmentation du délai de 0,1 ms à 3 ms permet de diminuer très fortement le bruit de fond (passage d'une intensité de 200 p.d.u. à environ 0), ce qui a pour effet 30 d'augmenter très fortement le ratio signal/bruit et permet donc une détection beaucoup plus aisée des différents inhibiteurs analysés. Comme on peut aussi le

remarquer, un délai plus long permet d'obtenir également une meilleure linéarité tout au long de l'analyse.

REVENDICATIONS

1. Méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole, comprenant les étapes successives suivantes :
 - le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
 - la détection et la quantification de l'inhibiteur marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide extrait du puits de production, et
 - si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite valeur prédéterminée.
- 15 2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le lanthanide est choisi parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou alliages, de préférence Tb et Eu.
- 20 3. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'inhibiteur de dépôts minéraux est choisi parmi :
 - les polyphosphates,
 - les organophosphonates,
 - 25 - les polyacides carboxyliques,
 - les polymères à fonction acide sulfonique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique,
 - l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
 - 30 - la polyéthylèneimine,
 - les polymères siliconés fonctionnalisés par des groupements amines, et

- les copolymères à base d'ammonium quaternaire.

4. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion est choisi parmi la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'octadécylamine, le diéthylaminoéthanol et les bétaines.

5. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par greffage, sur le squelette de l'inhibiteur, d'une molécule complexant le lanthanide.

6. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur.

7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que le délai d'intégration entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis est compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.

25

8. Utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUITS DE PETROLE OU DE GAZ

La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

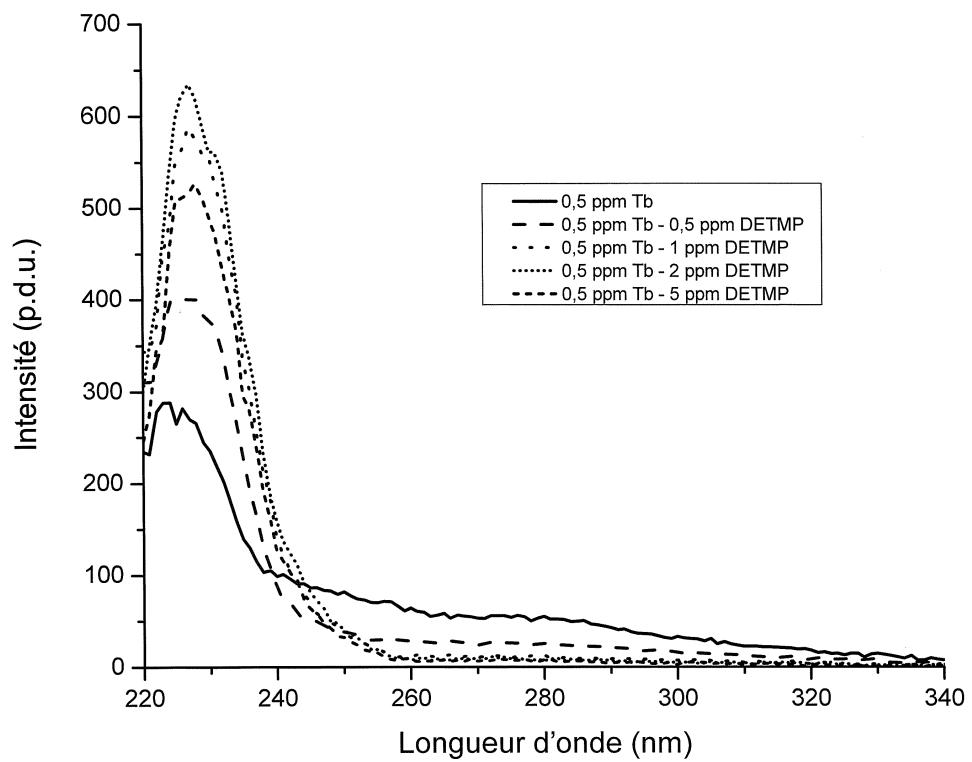
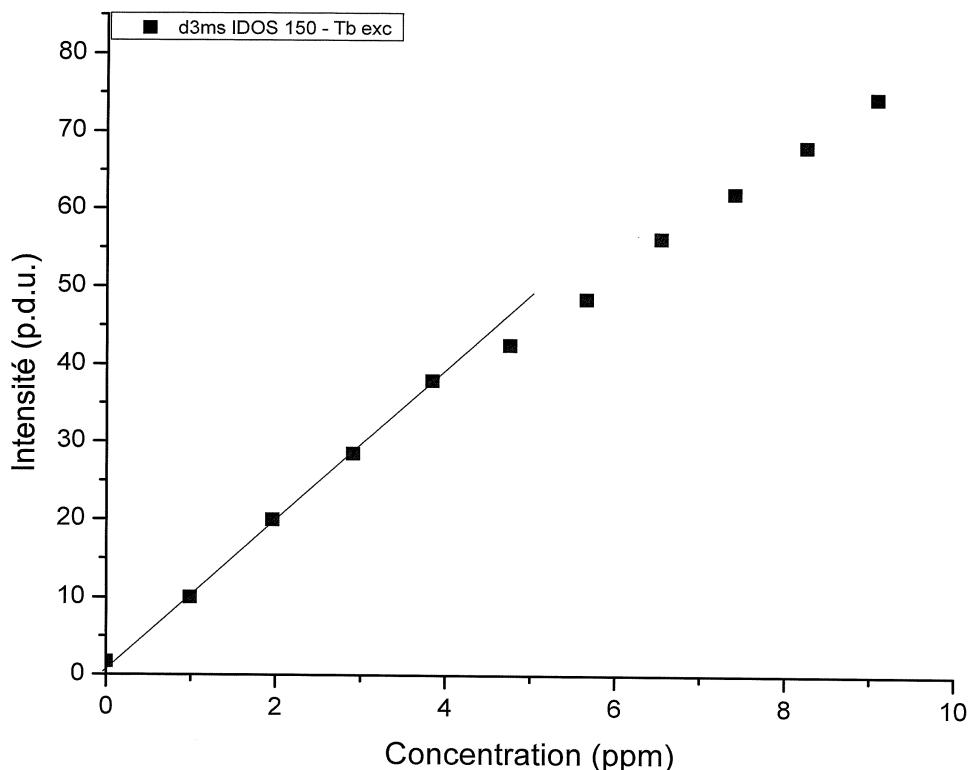
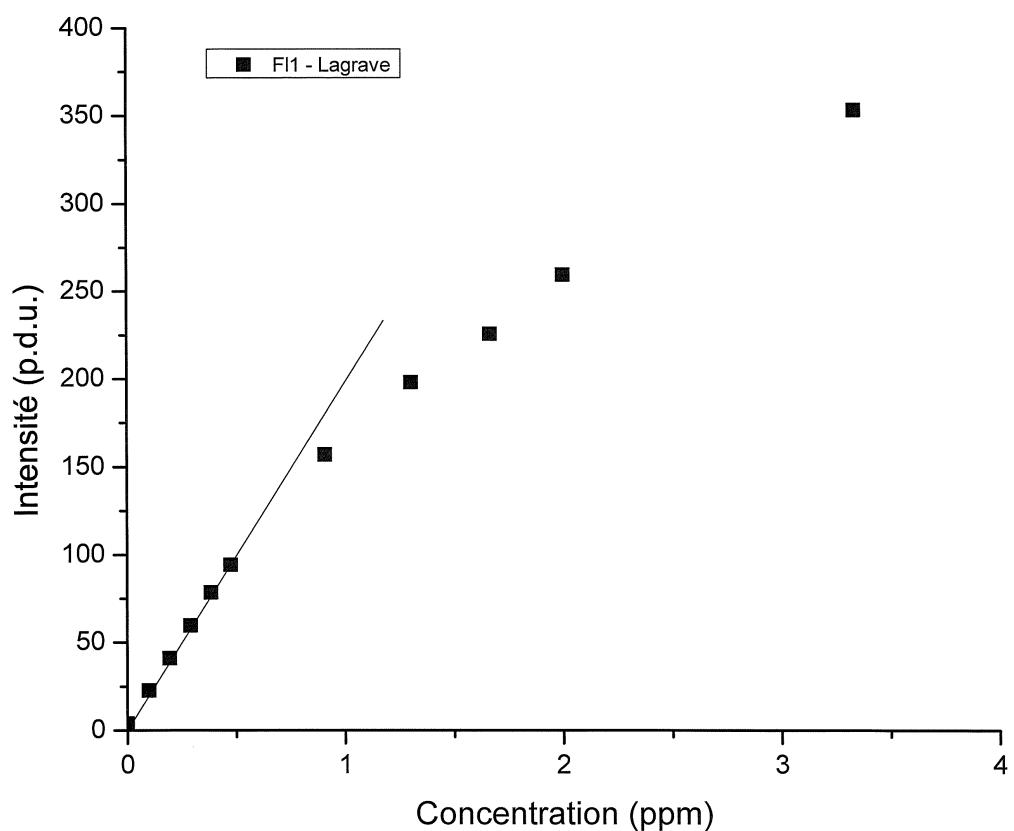
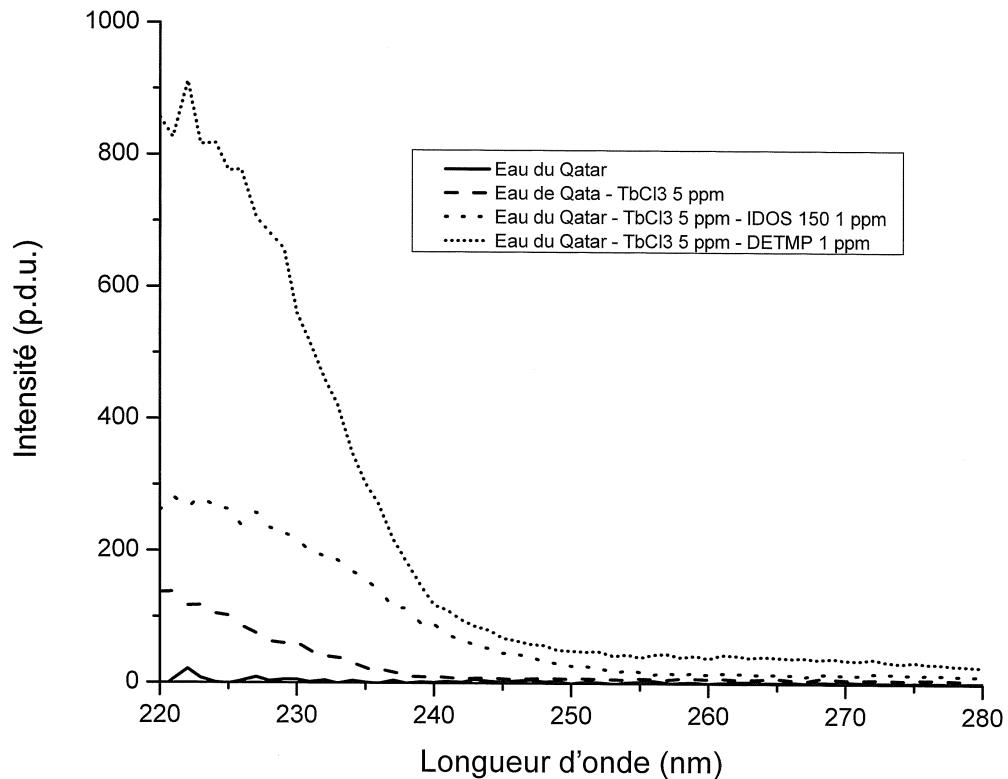
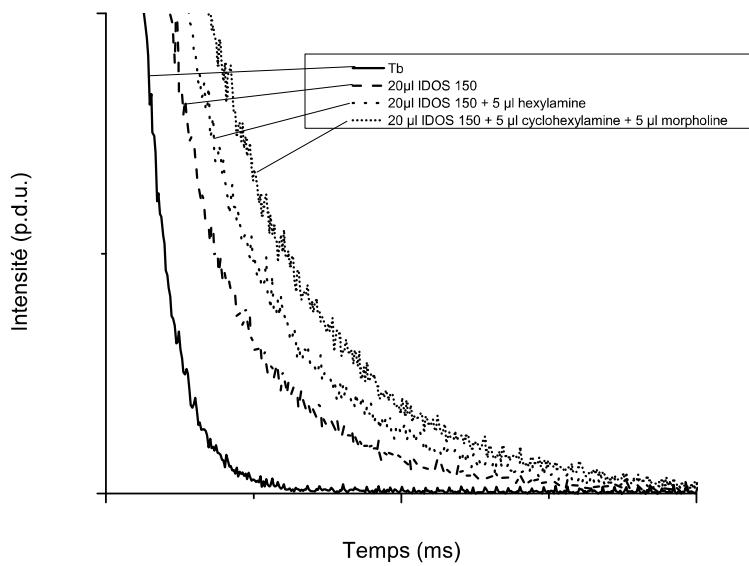
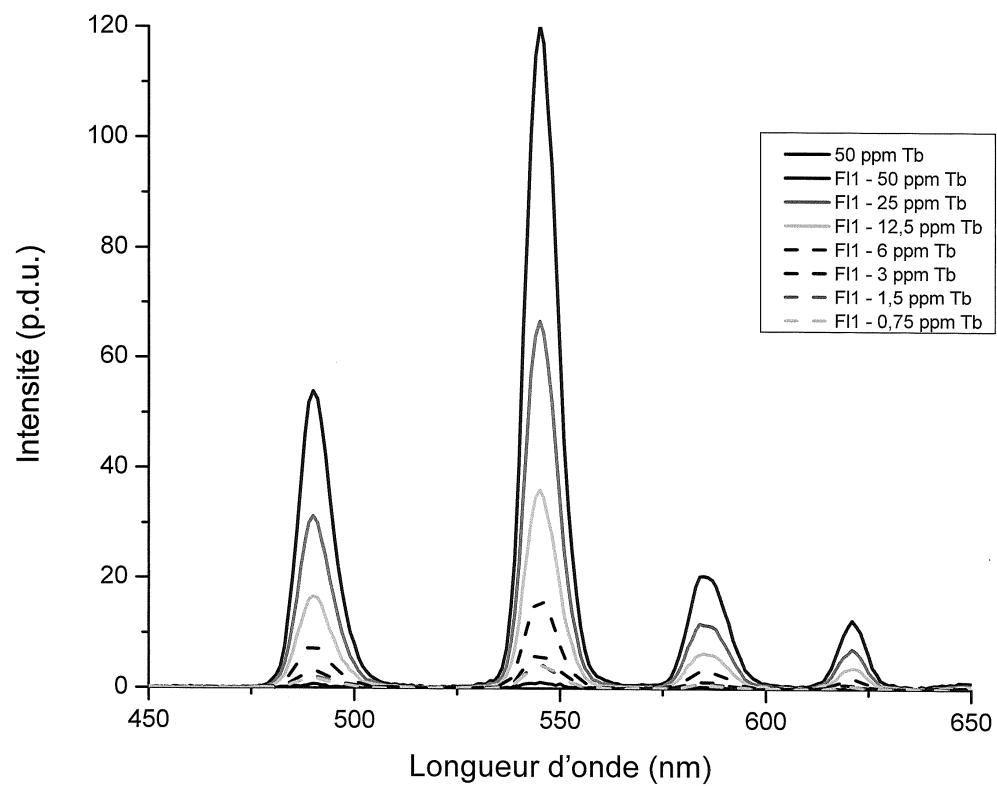
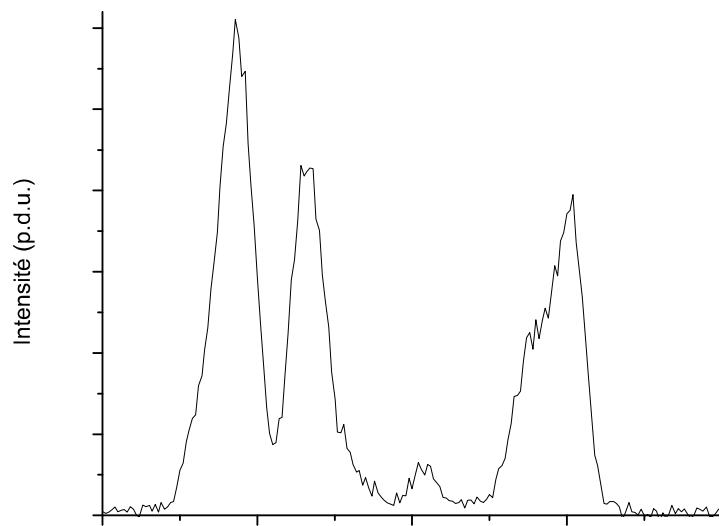
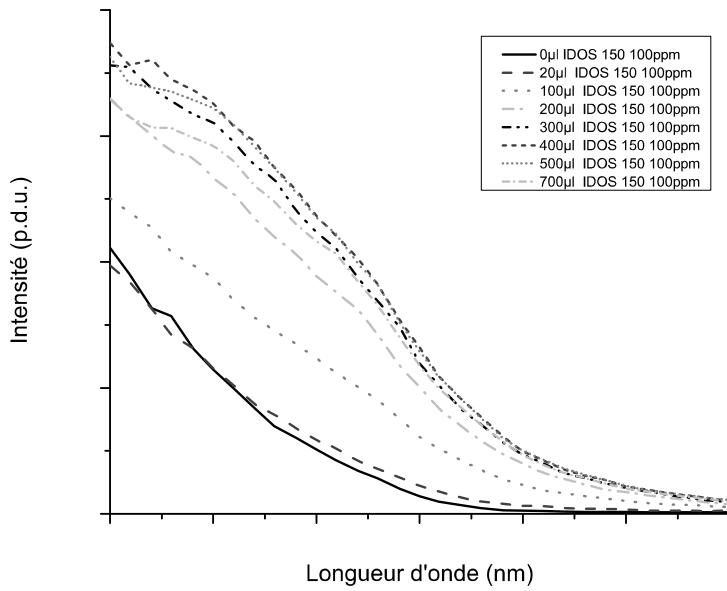
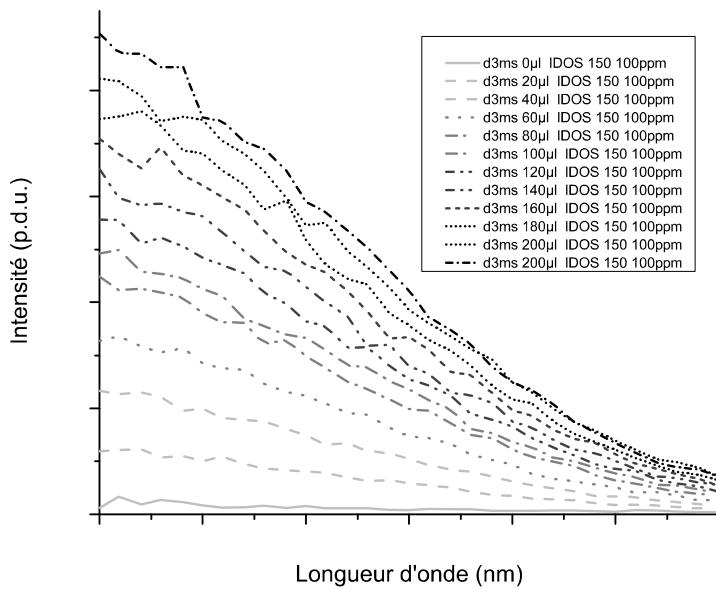


FIGURE 1

**FIGURE 2****FIGURE 3**

**FIGURE 4****FIGURE 5**

**FIGURE 6****FIGURE 7**

**FIGURE 8****FIGURE 9**

Annexe F : Procédé de marquage de la nacre

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1450186		
Numéro de soumission	1000223426		
Date de réception	10 janvier 2014		
Vos références	DBVLST0003FR		
Demandeur	UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I		
Pays	FR		
Titre de l'invention	Procédé de marquage de la nacre		
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (3 p.) comment.pdf (2 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (19 p.) redtax-1.pdf (1 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (1 p.) redtax-2.pdf (1 p.)	
Déposé par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O=CABINET PLASSERAUD,C=FR		
Méthode de dépôt	Dépôt électronique		
Date et heure de réception électronique	10 janvier 2014, 15:00:03 (CET)		
Empreinte officielle du dépôt	24:DF:7F:52:89:F4:B0:25:29:B5:CF:06:FD:3B:27:A8:A5:10:F9:42		

PROCEDE DE MARQUAGE DE LA NACRE

Le domaine de cette invention est celui de la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées en joaillerie. Cette invention concerne notamment la mise au point d'un procédé
 5 de marquage et/ou de labellisation des perles de culture. L'invention concerne plus généralement un procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revêtement de nacre.

10

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

Les perles utilisées en joaillerie sont des concrétions biogènes organo-carbonatées sécrétées par le manteau des mollusques. Les perles nacrées sont produites par des
 15 mollusques bivalves soit en eaux douces, soit en eaux de mer. On distingue 1) les perles fines - très rares sur le marché - formées sans aucune intervention humaine, et 2) les perles de culture produites par greffage de fragment d'épithélium externe du manteau avec ou sans implantation d'un nucléus. La production de perles de cultures concerne principalement, les perles blanches des mers du Sud (Australie, Indonésie, Philippines,
 20 Birmanie) pour 35 %, les perles d'eaux douces (Chine) pour 24 %, les perles Akoya (Japon, Chine) pour 22 % et les perles de Tahiti (Polynésie française) pour 19 % [C. Tisdell and B. Poirine, Working Paper No. 143 Economics of Pearl Oyster Culture, in The Pearl Oyster: Biology and Culture, Elsevier, P. Southgate and J. Lucas (Editors) (2008) 544 p.]. Ce marché représente un montant annuel de 125 millions de dollars US.

25

En ce qui concerne les perles de cultures avec nucléus, après au moins deux années de culture, l'épaisseur de nacre produite autour du nucléus est suffisante pour permettre la récolte. Cette épaisseur de nacre est le plus souvent supérieure à 0,4 mm et en ce qui concerne les perles de Tahiti toujours supérieure à 0,8 mm (contrôle par radiographie X).
 30 Les perles peuvent dès lors être commercialisées.

Cependant, de nombreux traitements le plus souvent non déclarés sont pratiqués en particulier sur les perles d'eaux douces : teintures minérales (ex. le nitrate d'argent AgNO₃ rend les perles noires ou grises) ou organiques, irradiation X ou gamma (rend les perles noires ou grises), traitements thermiques (perles dites dorées) ou encore blanchiment. De plus, des traitements mécaniques sont pratiqués pour augmenter le lustre en diminuant les irrégularités de surface ou même pour améliorer la sphéricité.

Le marquage et la labélisation des perles sont donc des voies très recherchées pour assurer la confiance de la clientèle quant à l'origine et l'absence de traitement de ce produit naturel de luxe. Le marché de la joaillerie de la perle étant estimé à 5 milliards de dollars (10 % du marché mondial de la joaillerie), qu'une très forte concurrence est présente entre les

5 différents pays producteurs (Japon, Australie, Polynésie française, Chine) et enfin, que des procédés de remise en forme, de coloration, de blanchiment ou même d'imitation se développent, il est d'un intérêt économique et stratégique extrême 1) de pouvoir contrôler et garantir l'origine géographique, 2) de contrôler et garantir une qualité basée sur les critères commerciaux (couleur, orient, lustre, formes, dimensions) et 3) d'éviter toute

10 fraude à la qualité, contrefaçon ou traitement (coloration artificielle par agents chimiques, polissage...).

Parmi les procédés de marquage en cours ou envisagés, on trouve dans l'état de la technique, la gravure laser [EP 0749799 A2 (1996)], ou par déposition de matière en phase gazeuse [EP 0 897 021 A] et le marquage du nucléus avant greffage [WO 2005015986 A2]. Les perles nacrées étant des objets fragiles, de luxe et dont l'aspect extérieur constitue le critère principal de qualité, des actions à la surface comme la gravure laser sont difficile, et oblige de plus un marquage individuel délicat, long et cher. Il est également nécessaire de ne pas modifier l'aspect optique extérieur (orient et couleur) critère sur lequel est

20 partiellement basée la valeur d'une perle. Quant au marquage du nucléus avant greffage (soit par un marqueur opaque aux rayons X, soit par un marqueur chimique autre), bien qu'infalsifiable et permanent puisque sous la couche nacrée, ce procédé implique également un marquage individuel long, complexe et couteux. En outre, il nécessite de marquer un grand nombre de nucléus dont les perles implantées ne sont pas garanties de

25 présenter les critères de qualité finaux requis, il implique d'introduire un agent chimique (ex. peinture métallique) dans l'huître perlière au contact de l'eau de mer, et enfin il ne permet pas de mettre en évidence un éventuel traitement postérieur de la perle finale modifiant sa couleur ou sa forme.

30 PROBLEME TECHNIQUE ET OBJECTIFS A ATTEINDRE

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

- 35 - proposer un nouveau procédé de marquage des perles, qui soit simple à mettre en œuvre et économique ;
- proposer un procédé de marquage qui n'altère pas l'apparence et la qualité des perles et qui soit persistant dans le temps ;

- remédier aux inconvénients des procédés de marquage de l'art antérieur, en particulier qui permettent un marquage sur le produit fini;
 - proposer un procédé de marquage qui puisse être mis en œuvre sur une multitude de perles simultanément;
 - 5 - proposer un procédé de marquage qui permette un codage d'informations ;
 - proposer un marquage qui permet de mettre en évidence d'éventuels traitements postérieurs modifiant sa couleur ou sa forme,
 - proposer des perles marquées, identifiant leur qualité et/ou leur origine géographique (traçage) et des moyens de lecture du marquage de ces perles, facile
- 10 à mettre en œuvre.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne en premier lieu un

15 procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

20 Dans un mode de réalisation préféré, ledit solide est une perle nacrée, par exemple une perle de culture, de préférence produite par une huître perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.

Dans un mode de réalisation spécifique, une pluralité de solides est immergée

25 simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles de culture.

Ledit traceur est incorporé de préférence sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 µm, de préférence au plus 10 µm.

30 Dans un mode de réalisation préféré, ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Typiquement, il peut s'agir d'un ion de terres rares, par exemple, un lanthanide. Parmi les lanthanides, ledit traceur peut être choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, 35 par exemple une combinaison de Gd et Eu.

Dans un mode de réalisation particulier, ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, qui peuvent être présents dans une même concentration ou dans des concentrations différentes.

- 5 L'invention porte naturellement sur le solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'invention. Ainsi, l'invention porte en particulier sur une perle nacrée comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrière, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 µm de ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 µm,
- 10 ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

Ladite perle nacrée selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le gadolinium, leuropium ou leurs mélanges.

L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon l'invention ou d'une perle nacrée selon l'invention, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.

- 20 Dans un mode de réalisation préféré, le procédé d'identification selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.
- 25 Un autre aspect de l'invention concerne les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification tel que défini ci-dessus.

Ces moyens de détection peuvent comprendre par exemple un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des 30 traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.

L'invention concerne également l'utilisation de moyens de détection ci-dessus, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre

- 5 Le procédé de marquage selon l'invention utilise judicieusement la structure particulière de la nacre, une matrice hybride organominérale pour y fixer des éléments photoluminescents, détectables par la suite par des moyens appropriés.

Ainsi, dans un premier aspect l'invention porte sur un procédé de marquage d'un solide 10 comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au sein du revêtement de nacre.

15 Le solide comprenant un revêtement de nacre

Le procédé de marquage est applicable sur tout solide dès lors qu'il présente une couche externe ou un revêtement de nacre.

- 20 La nacre est le revêtement intérieur de certaines coquilles de mollusque, composé de cristaux d'aragonite et de conchyoline, aux reflets irisés. C'est un produit utilisé pour la décoration, la marqueterie, la confection de bijoux ou de boutons. La nacre est formée plus précisément par la superposition régulière de couches de conchyoline, de cristaux d'aragonite ainsi que de traces d'eau et de divers ions dont la disposition particulière 25 provoque une interférence des radiations lumineuses lui donnant son aspect irisé. Substance organique, la conchyoline est présente en très petite quantité dans la nacre (environ 4 à 6 %) et déterminent sa structuration en servant de « ciment » aux cristaux d'aragonite (qui représentent 90 % de la nacre). La nacre est ainsi constituée de petits cristaux empilés d'aragonite de 500 nm d'épaisseur, séparés par une couche très fine 30 (environ 50 nm) de protéine qui assure la ténacité de l'ensemble.

La couche ou revêtement de nacre sur le solide à marquer selon le procédé de l'invention est de préférence d'une épaisseur d'au moins 20 µm, voire au moins 100 µm, par exemple au moins 500 µm. Le solide est de préférence sphérique, d'un diamètre moyen de 35 préférence compris entre 1 et 20 mm, en général entre 2 et 12 mm.

Une application plus particulièrement préférée du procédé de marquage selon l'invention concerne le marquage des perles nacrées. Le procédé de marquage est approprié pour tout type de perles, qu'il s'agisse de perles fines naturelles ou de perles de culture. Dans un mode de réalisation spécifique, le procédé de marquage est effectué sur une perle de culture, produite par une huître perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*, et notamment l'huître *Pinctada margaritifera* var. *Cumingui* qui vit en Polynésie Française et qui permet la production de perles de Tahiti.

Le procédé est simple à mettre en œuvre : il consiste à immerger le solide comprenant le revêtement de nacre dans une solution aqueuse comprenant au moins un traceur photoluminescent, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

Par « fixation », on entend une fixation du traceur au solide stable dans le temps. Dans un mode préféré, applicable aux perles nacrées, la fixation du traceur photoluminescent résiste en particulier à différents types de lavages et/ou traitements de la perle nacrée (comme décrits en exemples), comme le lavage doux à la javel, au savon, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. L'association peut résister également au frottement naturel de la peau ou du textile. En revanche, de préférence, la fixation du traceur ne résiste pas à un polissage par abrasion mécanique, affectant la couche superficielle de la perle nacrée.

Un des avantages du procédé selon l'invention est qu'il permet de marquer simultanément un grand nombre de solides, par exemple un grand nombre de perles nacrées. Pour ce faire, une pluralité de solides, par exemple au moins 100 perles nacrées, ou plusieurs centaines de perles nacrées sont immergées dans un même de bain d'une solution contenant le(s) traceur(s) photoluminescent(s) utilisé(s) pour leur marquage.

De préférence, les conditions de mise en contact du traceur photoluminescent avec la nacre sont telles que ledit traceur est fixé sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 µm, de préférence au plus 10 µm. En d'autres termes, ledit traceur reste sur la couche superficielle du revêtement nacré. Appliqué au marquage des perles, le marquage ne résiste alors pas à une abrasion mécanique (polissage) de la perle qui supprime en général une couche superficielle d'au moins 10 µm et le procédé de marquage permet ainsi de garantir que les perles n'ont pas été polies.

Le traceur photoluminescent

Le choix du traceur photoluminescent est libre, mais guidé d'une part par les propriétés
 5 d'adsorption ou de pénétration pour sa fixation au revêtement de nacre et d'autre part par ses propriétés de photoluminescence pour sa détection.

Par « traceur photoluminescent », on entend tout élément, petite molécule, macro-molécule, complexe métallique ou organométallique, ou composition, permettant d'émettre
 10 un signal photoluminescent seul, ou en association avec un constituant naturel de la nacre. Le signal photoluminescent émis par le traceur après fixation sur la couche superficielle de la nacre doit être détectable par rapport au signal naturel photoluminescent éventuellement émis par la nacre dudit solide, par exemple, la perle.

15 Par « détectable », on entend pouvoir identifier leur présence ou non dans le solide (par exemple la perle) au-delà d'une certaine concentration et même si possible quantifier leur concentration dès lors qu'elles sont présentes dans le milieu.

Au sens de l'invention, le « traceur photoluminescent » possède la propriété d'absorber de
 20 l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer lentement sous forme de lumière fluorescente ou phosphorescente (lumière d'émission) dans un délai de préférence supérieur à 100 ns, et de façon préférée, supérieur à 1 µs.

Parmi les traceurs photoluminescents utilisables, on peut choisir par exemple ceux
 25 détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Ces traceurs photoluminescents peuvent être choisis parmi les semi-conducteurs, les oxydes, les fluorures ou les vanadates de terres rares, les molécules photoluminescentes organiques (par exemple la tétracycline ou la calcéine), les ions de métaux de transition, les ions de terres rares liés ou non à des molécules complexantes et/ou à des molécules permettant
 30 d'améliorer leur absorption et leurs mélanges et/ou alliages.

Typiquement, il peut s'agir d'ions de terres rares, par exemple, des lanthanides.

Dans un mode de réalisation spécifique, ledit traceur photoluminescent est un lanthanide
 35 choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par exemple une combinaison de gadolinium et europium.

La solution de marquage.

Pour la mise en œuvre du procédé de marquage, un ou plusieurs traceurs photoluminescents sont immersés dans une solution de marquage. La solution de 5 marquage comprend au moins un traceur photoluminescent, ou une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, avec des concentrations identiques ou différentes.

Le produit ainsi marqué, par exemple, la perle ainsi marquée, émettra un signal spécifique, dépendant du type de traceur photoluminescent utilisé, de sa concentration dans la solution 10 aqueuse, et du temps d'immersion dans la solution aqueuse. Cette signature spécifique peut être utilisée par exemple pour coder certaines informations liées à la perle, notamment sa qualité et/ou son origine géographique.

Le pH de la solution est adapté pour favoriser le marquage et éviter la dégradation du 15 produit à marquer, par exemple les perles nacrées. Dans un mode de réalisation particulier, notamment en présence de lanthanides, on choisira un pH compris entre 5 et 6.

Dans un mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend une combinaison de lanthanides distincts.

20

Les métaux de la série des lanthanides comprennent les éléments de numéros atomiques de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, dans un mode de réalisation préféré, on utilisera à titre de traceur photoluminescent pour le procédé de marquage selon l'invention, un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par 25 exemple au moins Gd et Eu.

Dans un autre mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend les traceurs photoluminescents suivants: $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Sm}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

30

Dans un mode de réalisation plus particulier, ladite solution de marquage comprend une combinaison de lanthanides choisie parmi : Gd, Dy, Sm, Eu, Tb, Nd, Er, par exemple une combinaison de Tb et Eu.

35 Les concentrations de ces lanthanides sont par exemple comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} M dans ladite solution de marquage.

Les lanthanides peuvent être associés à des molécules complexantes ou chélatantes soit présentes naturellement dans la nacre, soit ajoutées à la solution de marquage.

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

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

10 complexe, pKd, supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

Au sens de l'invention, par constante de dissociation pKd, 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

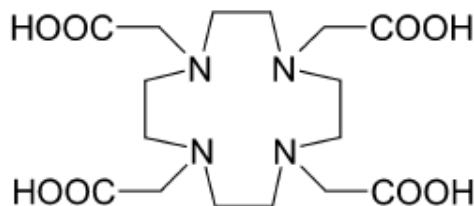
15 l'état complexés à l'état ionique.

De tels agents complexants sont de préférence des molécules chélatantes polydentates choisies parmi les familles de molécules de type polyamines, polyacides carboxyliques et

20 possédant un nombre de site potentiel de coordination élevée de préférence supérieur à 6, comme certains macrocycles.

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

25



ou l'un de ses dérivés, en particulier comprenant un cycle aromatique

- 30 Lorsque le marquage est effectué avec un mélange de traceurs photoluminescents, chaque type de traceurs photoluminescents est de préférence caractérisé par l'émission d'un ou plusieurs signaux de photoluminescence spécifique, par exemple de longueurs d'ondes d'émission et/ou d'excitation différentes.

Des exemples de mise en œuvre du procédé de marquage sont décrits ci-après, sans être limitatifs.

5 Solide marqué tel qu'obtenu après mise en œuvre du procédé de marquage

Les produits obtenus après mise en œuvre du procédé de marquage selon l'invention sont caractérisés par la présence de traceurs photoluminescents, d'origine non naturelle, fixé sur leur revêtement de nacre. L'invention vise donc de tels produits et notamment, les perles
10 nacrées, marquées au moyen du procédé de marquage décrit ci-dessus.

L'invention porte ainsi sur une perle nacrée, par exemple une perle de culture, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrière, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 µm de
15 ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 µm, ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

20 Ladite perle selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le gadolinium, l'europium ou leurs mélanges.

La présence du traceur photoluminescent est en principe uniforme sur la couche superficielle de nacre de la perle. De préférence, elle peut être éliminée aisément par polissage.

25

Dans un mode préféré, la perle comprend moins d'1 ppm de traceur photoluminescent.

Procédé d'identification d'un produit marqué

- 30 L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon le procédé de marquage de l'invention ou d'une perle marquée, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
- 35 Le procédé de détection doit permettre d'identifier le signal photoluminescent spécifique du ou des traceur(s) utilisé(s) pour le marquage. Le procédé peut permettre de détecter la

présence d'une combinaison de traceurs photoluminescents présents sur le solide marqué et/ou la perle, et le cas échéant, leurs quantités absolues ou relatives.

Le procédé consiste notamment à

- 5 a) émettre une lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- b) détecter la lumière émise par le solide marqué, par exemple la perle, après au moins 100 nanoseconde, de préférence après au moins 1 microseconde après la fin du pulse d'excitation,
- 10 c) trier les longueurs d'onde ou sélectionner les longueurs d'onde attendues en fonction du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide,
- d) détecter la lumière spécifique du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide
- 15 e) éventuellement, mesurer également l'intensité du signal pour en déduire la concentration absolue ou relative de chaque traceur dans le solide marqué, par exemple, la perle.

L'invention repose sur l'utilisation de traceurs photoluminescents capables d'émettre (seuls ou en combinaison avec d'autres éléments) un signal après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 µs après la fin du pulse d'excitation. La collecte de la lumière après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 µs après la fin du pulse d'excitation, permet ainsi de discriminer entre la lumière naturellement émise par la nacre et les traceurs photoluminescents fixés sur la couche superficielle de la nacre.

25

L'invention vise donc également un dispositif comprenant les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification du solide marqué, ou d'une perle selon l'invention.

30 Ce dispositif comprend par exemple

- un dispositif émetteur permettant d'envoyer de la lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- un dispositif récepteur permettant de détecter la lumière émise par le solide marqué, par exemple la perle,

- un réceptacle ou support pour positionner le solide marqué, par exemple une perle, ledit solide étant positionné de préférence à un angle inférieur à 90° entre la source d'excitation, le solide et le détecteur,
 - un dispositif de tri en longueur d'onde ou de sélection pour identifier la lumière émise d'intérêt (par exemple par filtres, par monochromateur (type Czerny-Turner ou autre) ou par réseau),
 - le cas échéant une interface indiquant le résultat de la détection, par exemple, « positif » ou « négatif ».
- 10 Un tel dispositif est de préférence portable et/ou ergonomique, de façon par exemple à pouvoir être utilisé par un non spécialiste, par exemple un douanier ou un bijoutier.
- Le procédé d'identification et les dispositifs selon l'invention peuvent être utilisés avantageusement pour identifier par exemple l'origine de production et/ou la qualité d'un produit marqué par le procédé de marquage de l'invention, par exemple, une perle nacrée.
- 15 A titre d'exemple, l'invention pourrait être mise en œuvre pour certifier l'origine géographique et/ou la qualité des perles de culture, par exemple des perles de culture de Polynésie française. Une combinaison spécifique de traceurs photoluminescents est utilisée pour coder l'origine géographique et/ou la qualité de la perle nacrée. L'invention fournit donc à la fois le procédé de marquage pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité de la perle nacrée, et également le dispositif permettant de vérifier/certifier l'origine géographique et/ou la qualité d'une perle par l'identification de la présence des traceurs spécifiques.
- 20 25 D'autres applications pourraient être envisagées et les exemples ci-après ne sont pas limitatifs.

EXEMPLES.

- 30 **Description des figures**
- La figure 1 montre des perles immergées simultanément dans la solution de marquage pendant le temps requis
- 35 □ La figure 2 montre la phase de rinçage des perles marquées

- La figure 3 montre le dispositif porte-échantillon pour la détection de laboratoire du marquage individuel d'une perle

Exemple 1. Procédé de marquage de perle de culture par des ions manganèse Mn²⁺.

- 5 On prépare une solution de marquage concentrée d'ions manganèse de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de MgCl₂. La solution de marquage concentrée du composé simple au manganèse est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration finale en ions manganèse de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au manganèse
- 10 pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

15

Exemple 2 : Procédé de marquage de perle de culture par des ions samarium Sm²⁺

- On prépare une solution de marquage concentrée d'ions samarium Sm²⁺ de façon à obtenir une concentration de 100 g/l de SmCl₂. La solution de marquage concentrée du composé simple au samarium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis,
- 25 l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 3 : Procédé de marquage de perle de culture par une association d'ions terres-rares europium Eu³⁺/samarium Sm³⁺

- 30 On prépare une solution de marquage concentrée mixte d'ions europium Eu^{2+/3+} et samarium Sm^{2+/3+} de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de SmCl₂ et 50 g/l de EuCl₂. La solution de marquage concentrée du composé mixte samarium/europium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration

finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium/europium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce entretenue. Le pH est 5 maintenu à la valeur requise. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 4 : Procédé d'identification de perle marqué

- 10 La perle dont le marquage doit être déterminé est placée sur un porte-échantillon adapté de façon à ce que l'émission générée par faisceau lumineux incident frappant la perle puisse être reçu par le détecteur. L'émission est analysée spectralement à l'aide d'un spectrofluorimètre. L'appareil est réglé selon les conditions requises avec une fréquence de répétition de 100 Hz. La fente d'excitation est réglée sur 20 nm et la fente d'émission est 15 réglée sur 10 nm afin d'obtenir une résolution spectrale suffisante. L'analyse est ensuite lancée à l'aide du logiciel contrôlant le spectrofluorimètre. Une interface informatique dédiée analyse le signal émis et génère une réponse simple pouvant rendre compte si la perle a été marquée ou non et si le marquage correspond à une gamme de qualité, une provenance, ou autre critère défini au préalable.

20

Exemple 5 : Essais de lavage sur les perles après marquage

- Il a été démontré que le procédé de marquage est résistant à différents types de lavage, comme le lavage doux à la javel, à l'eau savonneuse, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. Il est résistant au frottement naturel sur la peau ou du textile mais pas à un polissage (abrasion mécanique). La tenue simple dans le temps ou suite à un lavage continu à l'eau pendant plusieurs jours, par exemple 30 jours, a démontré qu'aucune modification du signal ne s'opérait. Un vieillissement à l'alcool à 45° pendant 48h ne provoque pas de modification significative du signal. Un lavage à l'eau savonneuse (5% de détergent) pendant 48h à température ambiante ne provoque aucune modification du signal de même qu'un lavage 25 en système automatisé type lave-vaisselle (cycle 2 h à 45° C). Le vieillissement dans une solution à 0,1 % en chlore actif (eau de javel) ou de sueur à raison de 1 ml/ct pendant 48 h

à température ambiante induit une légère dégradation du signal qui reste cependant détectable. Une dégradation de la perle est sans doute responsable de cette baisse du signal. Ces tests en conditions extrêmes pour des perles de culture confirment la très bonne tenue du marquage après vieillissements chimiques et physiques normaux.

REVENDICATIONS

1. Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant 5 un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.
2. Procédé de marquage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solide est une perle nacrée, de préférence une perle de culture produite par une huître perlière, par 10 exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.
3. Procédé de marquage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une pluralité de solides est immergé simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles nacrées.
15
4. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit traceur est incorporé sur une couche superficielle du revêtement nacré d'une épaisseur d'au plus 20 µm, de préférence au plus 10 µm.
- 20 5. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre.
- 25 6. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, par exemple, un lanthanide.
7. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs 30 photoluminescents.
8. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm,

Ho, Eu, Tb, Nd, Er ou leurs mélanges, par exemple une combinaison de terbium et europium.

9. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel
5 ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents à des concentrations différentes.
10. Solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'une quelconque des revendications 1 à 9.
10
11. Perle nacrée, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents dans une couche superficielle de la couche nacrière, ladite couche superficielle contenant le traceur n'excédant pas 20 µm d'épaisseur, de préférence au plus 10µm, ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle émise par ladite perle nacrée.
15
12. Perle nacrée selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le gadolinium, leuropium ou leurs mélanges.
20
13. Procédé d'identification d'un solide marqué selon la revendication 10 ou d'une perle nacrée selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
25
14. Procédé d'identification selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.
30
15. Moyen de détection approprié pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 13 ou 14.
16. Moyen de détection selon la revendication 15, comprenant un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.
35

- 17.** Utilisation de moyens selon la revendication 15 ou 16, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée, par exemple une perle de culture produite par une huître perlière.

ABREGE

Le domaine de cette invention est celui de la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées en joaillerie. Cette invention concerne notamment la mise au point d'un procédé de marquage et/ou de labellisation des perles de culture. L'invention concerne plus généralement un procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revêtement de nacre.