

УДК 543.632.495

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ<sup>1</sup>

© Е. Ю. Савонина<sup>2,3</sup>, Т. А. Марютина<sup>2,3</sup>, О. Н. Катасонова<sup>2</sup>*Статья поступила 12 июля 2016 г.*

Описано определение широкого круга микроэлементов в четырех нефтях различных месторождений РФ (Арланское, Лабаганское, Приобское, Ромашкинское) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Пробоподготовку проводили двумя способами: для определения Be, Na, Mg, Al, S, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cs, Ba, W, Re, U использовали микроволновое разложение нефти, а для определения Nb, Ru, Rh, Ag, Cd, Sb, Te, Hf, Ir, Pt, Tl и редкоземельных элементов — экстракционное концентрирование с применением вращающихся спиральных колонок (ВСК). Применение ВСК позволяет проводить концентрирование микроэлементов из нефти, что значительно улучшает пределы обнаружения метода МС-ИСП.

**Ключевые слова:** экстракция; микроволновое разложение; пробоподготовка; редкоземельные элементы; нефть; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Изучение распределения микроэлементов, в том числе редкоземельных (РЗЭ), в нефтях позволяет получить информацию о генезисе углеводородов и оптимизировать стратегию поисков и разведки нефтяных месторождений. Однако если такие элементы, как V, Ni, Fe, Ca, Al, содержатся в нефти в значительных количествах (до  $10^{-3}$  %), то содержание РЗЭ в нефтях зачастую столь мало, что представляет серьезную проблему для их определения [1, 2]. В связи с этим пробоподготовка является весьма важной стадией в элементном анализе нефти. Согласно данным обзора [3] для пробоподготовки нефти перед определением микроэлементов наиболее часто используют приемы ее разбавления органическими растворителями, эмульсификации и кислотного разложения. Кислотное разложение — наиболее доступный и распространенный способ пробоподготовки, применяемый для определения микроэлементов в нефтях [4, 5]. В целях интенсификации процесса разложение нефти для определения микроэлементов часто проводят в автоклавах (например, автоклавная минерализация нефти в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [6]). Считается, что основными концентраторами микроэлементов в нефти являются асфаль-

тены, поэтому для определения РЗЭ, помимо кислотного разложения исходной нефти, часто проводят предварительное выделение асфальтено-смолистой фракции как концентрата РЗЭ с последующим разложением [7]. В работе [8] описан прямой нейтронно-активационный анализ выделенных асфальтенов.

Ранее нами была показана принципиальная возможность использования процесса многоступенчатой экстракции во вращающихся спиральных колонках (ВСК) для концентрирования ряда металлов из сырой нефти [9 – 12]. В отличие от упомянутых выше способов данный вариант пробоподготовки прост в осуществлении и менее трудоемок. Особенность экстракции в ВСК заключается в удерживании одной из фаз (экстракционного реагента) экстракционной системы в капилляре колонки за счет планетарного вращения ВСК без какого-либо носителя (сорбента), в то время как вторую фазу (анализируемую нефть) непрерывно прокачивают через колонку. Пропускаемый объем анализируемой нефти может многократно превышать объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке. Данная особенность метода при подборе состава экстракционной системы, обеспечивающей высокие значения коэффициентов распределения выделяемых элементов, позволяет осуществлять концентрирование микроэлементов из нефти в удерживаемый в ВСК объем водной фазы. Возможность концентрирования микроэлементов из нефти с помощью ВСК позволяет снять ограничение по чувствительности ряда современных методов анализа при определении РЗЭ.

Целью данной работы было определение микроэлементов в четырех образцах сырых нефтей (от легких до тяжелых), отобранных с различных месторож-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) — RFMEFI57614X0043.

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия; e-mail: savoninae@mail.ru

<sup>3</sup> ООО «Инжиниринговый центр МФТИ», г. Долгопрудный, Россия.

дений Российской Федерации, с использованием комбинированного способа пробоподготовки: микроволнового разложения и экстракционного концентрирования с помощью ВСК.

В работе были проанализированы образцы четырех сырых нефтей с различными свойствами (табл. 1): одна легкая нефть (Лабаганское месторождение,  $\rho < 0,870$  г/см<sup>3</sup>), две средние (Арланское и Приобское месторождения,  $0,870 < \rho < 0,920$  г/см<sup>3</sup>) и одна тяжелая нефть (Ромашкинское месторождение,  $0,920 < \rho < 1,000$  г/см<sup>3</sup>). Нефти классифицированы согласно схеме, принятой на XII Международном Конгрессе в Хьюстоне в 1987 г. [13].

Толуол (хч, «Компонент-Реактив», Россия) использовали для разбавления нефти в целях достижения необходимых значений плотности и вязкости, позволяющих удерживать неподвижную фазу в колонке при проведении концентрирования и выделения редкоземельных элементов в ВСК [9, 10]. Водный раствор неподвижной фазы готовили на основе азотной кислоты (осч, Мерск, Германия). Для МС-ИСП анализа использовали стандартные растворы микроэлементов, содержащие Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn (1000 мг/л) в 2 %-ной HNO<sub>3</sub> (High purity standards, США). Правильность результатов анализа оценивали с применением стандартного образца OMS-21 (21 Element Metallo-Organic Standard in mineral oil, High purity standards, США).

Концентрирование и выделение редкоземельных элементов из нефти осуществляли с помощью планетарной центрифуги с горизонтальным вращением «Спринг-3М», оснащенной вращающейся спиральной колонкой (производство Института аналитического приборостроения, С.-Петербург, Россия). Основной элемент ВСК такого типа (общий объем колонки  $V_c = 19$  мл) — тефлоновый капилляр, внутренний диаметр которого составил 1,6 мм. Соотношение радиусов вращения и обращения колонки ( $\beta = r/R$ ) — 0,65. Перистальтический насос (Masterflex, Великобритания) использовали для заполнения колонки неподвижной фазой и прокачивания анализируемой нефти (подвижной фазы) через ВСК. Колонку в неподвижном состоянии заполняли 0,5 М водным раствором HNO<sub>3</sub>, затем приводили в движение и вращали с постоянной скоростью 750 мин<sup>-1</sup>. Это позволяло удерживать раствор кислоты, в то время как подвижную фазу с постоянной скоростью потока 1 мл/мин прокачивали через

колонку. После эксперимента колонку останавливали, из нее извлекали раствор кислоты и измеряли объем неподвижной фазы на выходе из колонки ( $V_s$ ), который составлял от 5 до 10 мл в зависимости от физико-химических характеристик анализируемой нефти. Затем без дополнительных стадий очистки пробы раствор анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. После эксперимента колонку промывали путем пропускания равных количеств толуола, 0,5 М раствора азотной кислоты и дистиллированной воды.

Минерализацию проб нефти для определения микроэлементов осуществляли с помощью микроволновой печи Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, Австрия). С этой целью в реакционные сосуды (ПТФЭ) помещали по  $(0,1000 \pm 0,0100)$  мг образца, добавляли 6 мл концентрированной азотной кислоты. Нагревание образцов проводили по рекомендуемой производителем программе в две стадии, задавая мощность микроволнового излучения: 20 мин — от 0 до 900 Вт, 30 мин — при 900 Вт. После охлаждения до  $(50 \pm 10)$  °С сосуды открывали, количественно переносили полученные растворы в полипропиленовые пробирки объемом 50 мл и разбавляли деионированной водой до 30 мл.

Методом МС-ИСП определяли следующие элементы: Li, B, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Nb, Ag, Cd, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Re, Ir, Pt, Tl, Pb и U. Измерения проводили с помощью спектрометра Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженного двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2 °С, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой. Значения операционных параметров работы прибора приведены ниже:

Мощность генератора, Вт . . . . .	1550
Скорость потока Ar через распылитель, л/мин . . . . .	1,07
Глубина отбора плазмы, мм . . . . .	10
Скорость перистальтического насоса, с <sup>-1</sup> :	
при анализе . . . . .	0,10
при промывке . . . . .	0,50
Продолжительность забора пробы, с . . . . .	30
Продолжительность стабилизации, с . . . . .	30
Количество повторов . . . . .	3
Количество точек на массовом пике . . . . .	3
Продолжительность интегрирования, с/масса. . . . .	0,09
Общая продолжительность анализа, с . . . . .	120

Используемые в анализе изотопы элементов и внутренние стандарты представлены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики исследуемых нефтей

Образец	Месторождение	Нефтегазоносный бассейн (НГБ)	Плотность (при 20 °С), г/см <sup>3</sup>	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с
1	Ромашкинское	Волго-Уральский	0,9477	165,4
2	Арланское	Волго-Уральский	0,8718	16,13
3	Приобское	Западно-Сибирский	0,8777	20,99
4	Лабаганское	Тимано-Печорский	0,8547	27,39

Обработку результатов анализа осуществляли с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter (Agilent Technologies, США).

Концентрацию редкоземельных элементов в нефти рассчитывали по следующей формуле:

$$c = \frac{(A_{\text{обр}} - A_{\text{хол}}) V}{m},$$

где  $A_{\text{обр}}$  — концентрация каждого элемента в анализируемом растворе (мкг/л), полученная методом МС-ИСП;  $A_{\text{хол}}$  — средняя концентрация каждого элемента в контрольном растворе кислоты, пропущенной через ВСК до эксперимента ( $n = 3 - 6$ );  $V$  — объем анализируемого раствора,  $m$  — масса нефти (использованная для пропускания через ВСК).

В табл. 3 приведены результаты МС-ИСП определения микроэлементов в исследуемых сырых нефтях, полученные после микроволнового разложения проб. Видно, что некоторые элементы из представленных в табл. 3 (в частности, V, Ni, Na, Mg, Ca, S) легко можно определить в нефтях с использованием данного способа пробоподготовки. При этом содержание ряда элементов (Ti, Cr, Co, Ga, Se, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, W, Re, U) в различных образцах нефти находится ниже предела обнаружения (ПО).

Данные по физико-химическим свойствам исследуемых нефтей (см. табл. 1), а также соотношение в них основных определяемых металлов (V, Ni)

(см. табл. 3), позволяют провести первичную оценку геогенезиса исследуемых образцов. Согласно ранее опубликованным исследованиям [14], нефти Волго-Уральского и Западно-Сибирского НГБ в основном относятся к ванадиевому типу ( $V/Ni > 1$ ), а Тимано-Печорского НГБ — к никелевому ( $V/Ni < 1$ ). Следует отметить также, что образец нефти Ромашкинского месторождения, отличающийся наиболее высокими

**Таблица 2.** Используемые в МС-ИСП анализе изотопы элементов и внутренние стандарты (ВС)

Изотоп элемента	ВС	Изотоп элемента	ВС	Изотоп элемента	ВС
<sup>7</sup> Li	Y	<sup>90</sup> Zr	Y	<sup>159</sup> Tb	In
<sup>10</sup> B	Y	<sup>93</sup> Nb	Y	<sup>161,163</sup> Dy	In
<sup>25</sup> Mg	Y	<sup>95</sup> Mo	Y	<sup>165</sup> Ho	In
<sup>27</sup> Al	Y	<sup>107</sup> Ag	Rh	<sup>166,167</sup> Er	In
<sup>48</sup> Ti	Y	<sup>111</sup> Cd	In	<sup>169</sup> Tm	In
<sup>51</sup> V	Y	<sup>121</sup> Sb	In	<sup>173</sup> Yb	In
<sup>53</sup> Cr	Y	<sup>128</sup> Te	In	<sup>175</sup> Lu	In
<sup>55</sup> Mn	Y	<sup>133</sup> Cs	In	<sup>178</sup> Hf	Bi
<sup>59</sup> Co	Y	<sup>137</sup> Ba	Bi	<sup>182,184,186</sup> W	—
<sup>60</sup> Ni	Y	<sup>139</sup> La	In	<sup>187</sup> Re	Bi
<sup>65</sup> Cu	Y	<sup>140</sup> Ce	In	<sup>193</sup> Ir	In
<sup>66</sup> Zn	Y	<sup>141</sup> Pr	In	<sup>195</sup> Pt	In
<sup>71</sup> Ga	Y	<sup>146</sup> Nd	In	<sup>203,205</sup> Tl	Bi
<sup>77</sup> Se	Y	<sup>147</sup> Sm	In	<sup>206</sup> Pb	Bi
<sup>85</sup> Rb	Y	<sup>151</sup> Eu	In	<sup>238</sup> U	Bi
<sup>86</sup> Sr	Y	<sup>160</sup> Gd	In		

**Таблица 3.** Результаты МС-ИСП определения микроэлементов (мг/кг) в сырых нефтях после микроволнового разложения ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Элемент	Образец			
	1	2	3	4
Be	0,0012 ± 0,0002	<ПО	<ПО	0,0011 ± 0,0004
Na	328 ± 34	306 ± 23	10 ± 1	170 ± 20
Mg	21 ± 3	24 ± 3	3,6 ± 0,5	16 ± 2
Al	0,88 ± 0,06	0,64 ± 0,08	0,75 ± 0,05	0,18 ± 0,05
S	50 600 ± 620	24 800 ± 300	15 900 ± 385	5500 ± 65
Ca	160 ± 15	207 ± 30	90 ± 8	216 ± 18
Ti	0,23 ± 0,05	<ПО	<ПО	<ПО
V	<b>265 ± 30</b>	58 ± 3	46 ± 5	5,2 ± 0,8
Cr	0,17 ± 0,02	<ПО	<ПО	<ПО
Co	0,13 ± 0,02	<ПО	0,014 ± 0,003	0,021 ± 0,004
Ni	<b>90 ± 8</b>	16 ± 1	5,8 ± 0,6	10 ± 1
Cu	<ПО	<ПО	<ПО	1,2 ± 0,3
Zn	0,32 ± 0,03	0,50 ± 0,04	0,33 ± 0,01	0,15 ± 0,05
Ga	0,14 ± 0,01	0,05 ± 0,01	<ПО	0,012 ± 0,001
Se	<ПО	1,1 ± 0,1	<ПО	<ПО
Rb	<ПО	0,023 ± 0,005	<ПО	0,041 ± 0,002
Sr	1,2 ± 0,4	0,98 ± 0,06	<ПО	0,96 ± 0,03
Zr	0,03 ± 0,01	<ПО	<ПО	<ПО
Mo	0,39 ± 0,06	0,14 ± 0,01	0,022 ± 0,007	0,023 ± 0,007
Cs	<ПО	0,0050 ± 0,0008	0,0031 ± 0,0006	0,0021 ± 0,0005
Ba	<ПО	<ПО	0,060 ± 0,005	<ПО
W	0,018 ± 0,005	0,24 ± 0,03	<ПО	<ПО
Re	0,010 ± 0,003	0,0031 ± 0,0006	<ПО	<ПО
U	<ПО	0,0020 ± 0,0005	<ПО	0,0011 ± 0,0003

значениями вязкости и плотности, содержит наибольшее количество серы, ванадия и никеля, а образец Лабаганского месторождения (наиболее легкая нефть из анализируемых) — самое низкое количество серы и ванадия по сравнению с образцами нефтей других месторождений. Этот факт хорошо коррелирует с теорией об обогащении тяжелых нефтей ванадием и никелем.

В табл. 3 не приведены данные по содержанию Li, P, K, Mn, Fe, Nb, Ru, Rh, Ag, Cd, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ir, Pt, Tl, Pb, поскольку эти элементы не были обнаружены в исследуемых образцах после микроволнового разложения (содержание элементов ниже ПО).

Для пробоподготовки образцов в целях определения элементов (в том числе РЗЭ), содержание которых в исследуемых нефтях оказалось ниже ПО, использовали экстракционное концентрирование в ВСК. В табл. 4 приведены результаты МС-ИСП определения элементов в пробах нефтей различных месторождений РФ, полученные после экстракционного концентрирования в ВСК.

Согласно полученным результатам, использование экстракционного концентрирования в ВСК в качестве пробоподготовки позволяет обнаружить в ис-

следуемых образцах нефтей большинство элементов, содержание которых оказалось ниже ПО при микроволновом разложении, и практически все РЗЭ. Как видно из данных табл. 4, наибольшее суммарное содержание РЗЭ отмечается в нефтях Ромашкинского и Арланского месторождений (25,26 и 51,72 нг/кг соответственно). Среди РЗЭ в исследуемых нефтях преобладают так называемые «легкие» РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu). Их доля от общего содержания РЗЭ составляет от 67 % в нефти Приобского месторождения до 85 % в нефти Арланского месторождения.

Следует отметить, что эффективность экстракционного концентрирования в ВСК с применением тех или иных экстракционных реагентов зависит от состава и свойств нефти и форм нахождения элементов в ней. Авторы полагают, что в водный раствор азотной кислоты переходят элементы, находящиеся в нефти в виде кислоторастворимых солей. При подборе состава экстракционных растворов, способных выделять существующие в нефти комплексы металлов, экстракционное концентрирование в ВСК может быть весьма перспективным способом выделения широкого круга элементов из нефти и изучения их форм нахождения.

**Таблица 4.** Результаты МС-ИСП определения микроэлементов (нг/кг) в сырых нефтях после экстракционного концентрирования в ВСК ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Элемент	Образец			
	1	2	3	4
Nb	11 ± 1	2,6 ± 0,4	3,9 ± 0,6	0,37 ± 0,02
Ru	11 ± 1	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,082 ± 0,008
Rh	41 ± 5	0,13 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,28 ± 0,03
Ag	7,5 ± 0,8	1,2 ± 0,2	1,8 ± 0,2	0,56 ± 0,07
Cd	15 ± 2	6,7 ± 0,6	6,4 ± 0,7	1,1 ± 0,2
Sb	45 ± 7	4,6 ± 0,3	10 ± 2	0,67 ± 0,08
Te	3,7 ± 0,6	0,52 ± 0,03	1,6 ± 0,5	0,070 ± 0,009
Hf	0,56 ± 0,07	0,39 ± 0,07	0,58 ± 0,08	0,061 ± 0,007
Ir	1,1 ± 0,2	0,071 ± 0,008	0,10 ± 0,03	0,012 ± 0,003
Pt	0,56 ± 0,06	0,13 ± 0,03	0,19 ± 0,01	0,020 ± 0,002
Tl	1,9 ± 0,5	19 ± 2	6,3 ± 0,4	0,091 ± 0,001
La	<b>3,5 ± 0,4</b>	<b>8,5 ± 0,6</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>0,34 ± 0,02</b>
Ce	<b>8,6 ± 0,7</b>	<b>20 ± 3</b>	<b>4,5 ± 0,6</b>	<b>0,28 ± 0,02</b>
Pr	<b>1,1 ± 0,2</b>	<b>2,4 ± 0,5</b>	<b>1,3 ± 0,1</b>	<b>0,082 ± 0,009</b>
Nd	<b>5,2 ± 0,6</b>	<b>10 ± 2</b>	<b>0,39 ± 0,07</b>	<b>0,35 ± 0,02</b>
Sm	<b>0,95 ± 0,08</b>	<b>2,5 ± 0,5</b>	<b>0,47 ± 0,05</b>	<b>0,11 ± 0,01</b>
Eu	<b>0,28 ± 0,06</b>	<b>0,39 ± 0,07</b>	<b>0,06 ± 0,01</b>	<b>0,042 ± 0,006</b>
Tb	<b>0,22 ± 0,02</b>	<b>0,38 ± 0,07</b>	<b>0,10 ± 0,03</b>	<b>0,020 ± 0,003</b>
Gd	<b>0,37 ± 0,04</b>	<b>1,8 ± 0,3</b>	<b>0,18 ± 0,02</b>	<b>0,13 ± 0,02</b>
Dy	<b>0,19 ± 0,03</b>	<b>2,0 ± 0,1</b>	<b>0,19 ± 0,02</b>	<b>0,093 ± 0,006</b>
Ho	<b>0,30 ± 0,05</b>	<b>0,47 ± 0,03</b>	<b>0,023 ± 0,004</b>	<b>0,031 ± 0,002</b>
Er	<b>2,2 ± 0,2</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>2,3 ± 0,1</b>	<b>0,17 ± 0,01</b>
Tm	<b>0,19 ± 0,03</b>	<b>0,16 ± 0,03</b>	<b>0,060 ± 0,004</b>	<b>0,011 ± 0,002</b>
Yb	<b>1,7 ± 0,3</b>	<b>1,0 ± 0,2</b>	<b>0,39 ± 0,04</b>	<b>0,040 ± 0,004</b>
Lu	<b>0,74 ± 0,07</b>	<b>0,52 ± 0,01</b>	<b>0,78 ± 0,05</b>	<b>0,072 ± 0,003</b>
Σ <sub>РЗЭ</sub>	25,26	51,72	12,34	1,76
Σ <sub>РЗЭ(легк)</sub>	19,35	43,79	8,32	1,2
Σ <sub>РЗЭ(тяж)</sub>	5,91	7,93	4,02	0,56

Правильность анализа образцов нефти контролировали методом «введено-найдено» с использованием стандартного образца OMS-21, который добавляли в один из исходных образцов (нефть № 4, Лабаганское месторождение) перед пробоподготовкой. Результаты определения практически всех элементов совпадают с рассчитанными значениями в пределах погрешности 10 %.

Таким образом, впервые проведено определение широкого круга микроэлементов в образцах нефтей Ромашкинского, Арланского, Приобского и Лабаганского месторождений, различающихся по плотности, вязкости и химическому составу. Для этой цели применено сочетание двух способов пробоподготовки (экстракция в ВСК и микроволновое разложение) с последующим МС-ИСП определением. Подробная информация о содержании микроэлементов в нефтях может быть полезна для геохимических исследований, в частности для изучения генезиса нефтей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ahmad H., Tsafe A. I., Zuru A. A., et al. Physicochemical and heavy metals values of Nigerian crude oil samples / *Int. J. Nat. Appl. Sci.* 2010. Vol. 6. N 1. P. 10 – 15.
- Калинин Е. П. Геохимическая специфика нефти и ее природа / *Вестн. ин-та геологии Коми научного центра УрО РАН.* 2009. № 1. С. 6 – 12.
- Sanchez R., Todoli J. L., Lienemann C. P., Mermet J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2013. Vol. 88. P. 104 – 126.
- Ясныгина Т. А., Рассказов С. В., Маркова М. Е. и др. Микроэлементы и изотопы стронция в нефтях из месторождений шельфа о. Сахалин / *Тихоокеанская геология.* 2015. Т. 34. № 2. С. 32 – 43.
- Akinlua A., Sigidle A., Buthelezi T., Fadipe O. A. Trace element geochemistry of crude oils and condensates from South African Basins / *Marine Petrol. Geol.* 2015. Vol. 59. P. 286 – 293.
- Седых Э. М., Банных Л. Н., Коробейник Г. С., Старшинова Н. П. Определение никеля и ванадия в сырых нефтях методами ЭТААС и АЭС-ИСП после автоклавной минерализации / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76. № 4. С. 4 – 7.
- Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Плотникова И. Н. Информативность малых элементов в геологии / *Георесурсы.* 2012. Т. 47. № 5. С. 24 – 31.
- Готтих Р. П., Винокуров С. Ф., Писоцкий Б. И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти / *Докл. АН.* 2009. Т. 425. № 2. С. 1 – 5.
- Maryutina T. A., Soain A. V. Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil / *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. N 14. P. 5896 – 5901.
- Soain A., Maryutina T., Musina N., Soain A. New possibility for REE determination in oil / *Int. J. Spectrosc.* 2012. URL: <http://downloads.hindawi.com/journals/ij/s/2012/174697.pdf> (дата обращения 07.07.2016).
- Maryutina T., Soain A., Katasonova O. Countercurrent chromatography for oil analysis: retention features and kinetic effects / *J. Chromatogr. A.* 2009. Vol. 1216. N 19. P. 4232 – 4236.
- Soain A. V., Musina N. S., Maryutina T. A. Behavior of oil-aqueous solution systems in rotating coil column / *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 2011. Vol. 2. P. 106 – 110.
- Суханов А. А., Петрова Ю. Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжёлых нефтей России / *Нефтегазовая геология. Теория и практика.* 2008. Т. 3. № 2. URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/23\\_2008.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf) (дата обращения 07.07.2016).
- Ященко И. Г. Тяжёлые ванадиевые нефти России / *Изв. Томского политех. ун-та.* 2012. Т. 321. № 1. С. 105 – 111.
- Ahmad H., Tsafe A. I., Zuru A. A., et al. Physicochemical and heavy metals values of Nigerian crude oil samples / *Int. J. Nat. Appl. Sci.* 2010. Vol. 6. N 1. P. 10 – 15.
- Kalinin E. P. *Geokhimicheskaya spetsifika nefiti i ee priroda* [Geochemical specificity of oil and its nature] / *Vestn. Inst. Geol. Komi NTs UrO RAN.* 2009. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].
- Sanchez R., Todoli J. L., Lienemann C. P., Mermet J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2013. Vol. 88. P. 104 – 126.
- Yasnygina T. A., Rasskazov S. V., Markova M. E., et al. Trace elements and Sr isotopes in the crude oils from the Sakhalin offshore fields / *Russ. J. Pacific Geol.* 2015. Vol. 9. N 2. P. 109 – 119.
- Akinlua A., Sigidle A., Buthelezi T., Fadipe O. A. Trace element geochemistry of crude oils and condensates from South African Basins / *Marine Petrol. Geol.* 2015. Vol. 59. P. 286 – 293.
- Sedykh E. M., Bannykh L. N., Korobeinik G. S., Starshinova N. P. Determination of nickel and vanadium in crude oils by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy after mineralization in an autoclave / *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47. N 14. P. 1539 – 1543.
- Gottikh R. P., Pisotskii B. I., Plotnikova I. N. Informativnost' malyxkh élementov v geologii [Informativity of small elements in petroleum geology] / *Georesursy.* 2012. Vol. 47. N 5. P. 24 – 31 [in Russian].
- Gottikh R. P., Vinokurov S. F., Pisotsky B. I. Rare-earth elements as geochemical criteria of endogenous sources of microelements contained in oil / *Rep. Earth Sci.* 2009. Vol. 425. N 2. P. 325 – 329.
- Maryutina T. A., Soain A. V. Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil / *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. N 14. P. 5896 – 5901.
- Soain A., Maryutina T., Musina N., Soain A. New possibility for REE determination in oil / *Int. J. Spectrosc.* 2012. URL: <http://downloads.hindawi.com/journals/ij/s/2012/174697.pdf> (accessed 07.07.2016).
- Maryutina T., Soain A., Katasonova O. Countercurrent chromatography for oil analysis: retention features and kinetic effects / *J. Chromatogr. A.* 2009. Vol. 1216. N 19. P. 4232 – 4236.
- Soain A. V., Musina N. S., Maryutina T. A. Behavior of oil-aqueous solution systems in rotating coil column / *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 2011. Vol. 2. P. 106 – 110.
- Sukhanov A. A., Petrova Yu. É. *Resursnaya baza poputnykh komponentov tyazhlykh neftei Rossii* [Resource base of associated components of heavy oils, Russia] / *Neftegaz. Geol. Teor. Prakt.* 2008. Vol. 3. N 2. URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/23\\_2008.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf) (accessed 07.07.2016) [in Russian].
- Yashchenko I. G. *Tyazhelye vanadievonosnye nefiti Rossii* [Heavy vanadium-containing oils of Russia] / *Izv. Tomsk. Politekhn. Univ.* 2012. Vol. 321. N 1. P. 105 – 111 [in Russian].