

Г. М. МКРТЧЯН, С. Б. АБОВЯН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В МАГНЕТИТАХ

Изучение закономерностей распределения элементов-примесей в магнетитах представляет большой теоретический и практический интерес. Известно, что наличие тех или иных примесей влияет на физические свойства магнетита, позволяет судить об условиях минералообразования, устанавливать генетическую связь оруденения с определенным комплексом изверженных пород.

В процессе образования магнетита некоторые элементы-примеси, в зависимости от физико-химических условий среды кристаллизации и в соответствии со своими кристаллохимическими особенностями, способны входить в его кристаллическую решетку. Установлено, что наиболее характерные примеси Mg, Mn, Co, Zn замещают в структуре магнетита Fe^{2+} а Ti, V, Cr, Al— Fe^{3+} .

Исходя из различных условий образования магнетита, можно предположить и различный состав элементов-примесей. В частности, изучение колебаний содержания изоморфных примесей в акцессорных магнетитах различных пород, а также время его выделения по отношению к силикатам дает возможность судить об особенностях состава первичных магм, давших эти породы. Кроме того, по количеству окиси титана, входящей в магнетит, можно определять температуру кристаллизации системы [8].

Вопросами количественного спектрографического определения элементов группы железа в магнетитах занимались различные исследователи, в частности, Н. А. Ярош, (Институт геологии УФАН СССР) и А. А. Фришберг (ГИН АН СССР).

Ниже излагается методика количественного спектрографического определения элементов группы железа (Ti, Mn, V, Cr, Ni, Co) в магнетитах, разработанная в спектральной лаборатории ИГН АН Армянской ССР.

Для определения пределов колебаний содержания элементов группы железа все исследуемые магнетиты подверглись приближенному количественному спектральному анализу [2].

Согласно полученным результатам, были построены графики частот встречаемости для каждого элемента и по ним установлены необходимые эталонные концентрации.

Общепринятые пути изготовления эталонов многократным химическим определением в разных лабораториях или зарядением «пустой» железистой основы соответствующими элементами, в рассматриваемом случае были неприемлемы; первый по причине малой

навески исследуемых проб, второй — из-за отсутствия основы, стерильной в отношении исследуемых примесей.

Учитывая это, в качестве материала для изготовления эталонов использовались стандартные образцы «ВНИИСО» (Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов — Свердловск): 1) бурый железняк СО—№ 16, 2) магнитный железняк СО—№ 46, 3) руда титано-магнетитовая СО—№ 256, 4) руда марганцевая СО—№ 44а, 5) титановый концентрат СО—№ 154, 6) руда железная гидрогематитовая СО—№ 194, 7) магнетито-роговиковая обманка СО—№ 195, 8) руда хромовая СО—№ 132. В связи с тем, что указанные стандарты не охватывали всех необходимых пределов содержаний элементов, они смешивались между собой в определенных пропорциях, разбавлялись «железом карбонильным» — особочистым, класса А₂, а также смешивались с окислами Ni₂O₃, CoCO₃ и V₂O₅.

Список полученных таким путем эталонов, последовательность их приготовления и охватываемый интервал концентраций приведены в таблице 1.

Косвенным подтверждением идентичности состава проб и эталонов служит одинаковый характер изменения скорости испарения элементов Fe, Ni, Co, Ti, Mn, Cr, V из акцессорного магнетита и эталонов. В качестве примера на фиг. 1 приводятся кривые испаре-

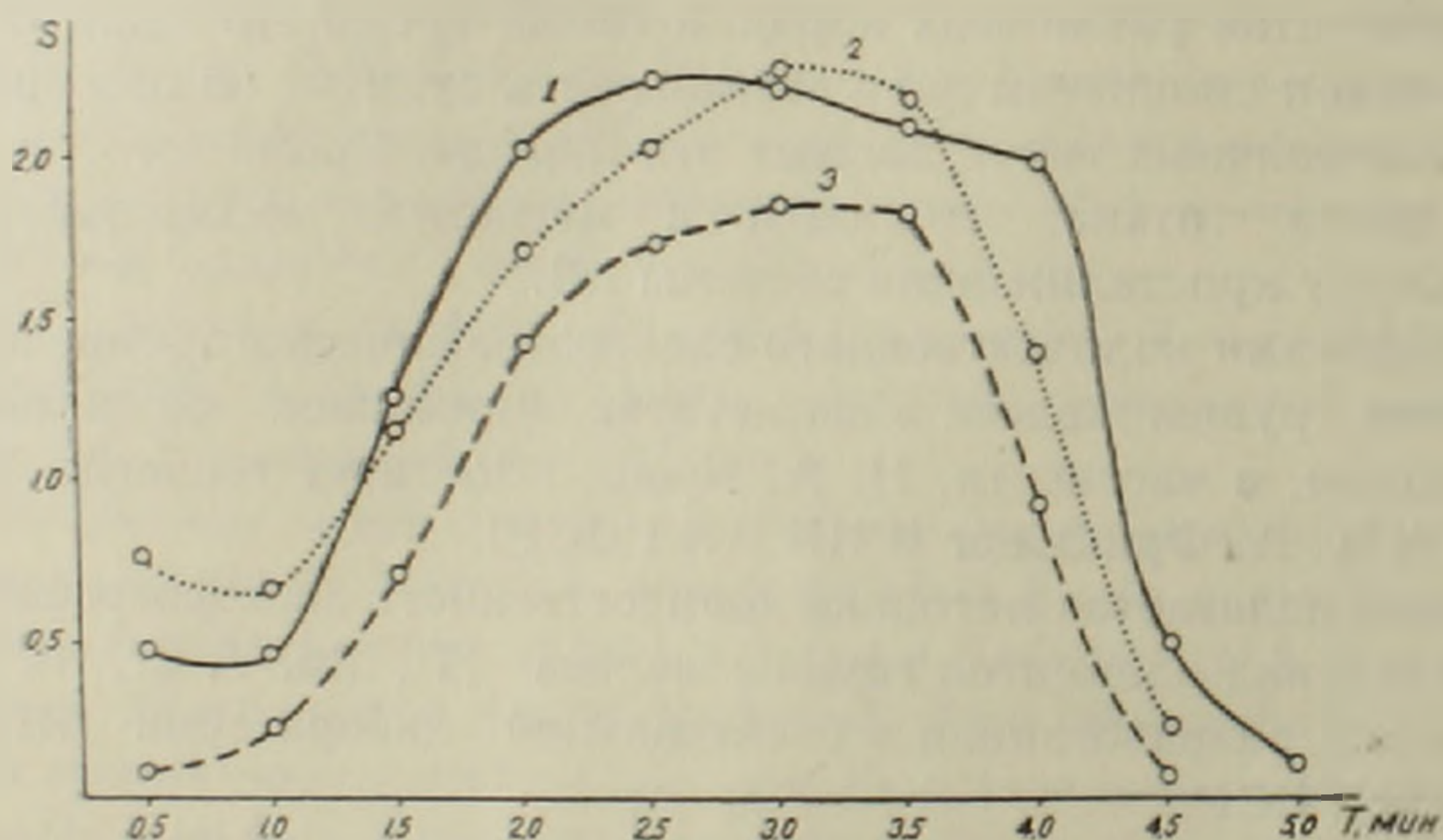


Рис. 1. Кривые испарения титана. 1 — проба магнетита, 2 — СО 25—6, 3 — эталон 8.

ния титана из магнетита и некоторых эталонов. Наблюдаемая тождественность кривых дает основание гарантировать отсутствие значительных систематических погрешностей*. Кроме того, время полного испарения анализируемых элементов из проб и эталонов также

* Известно, что скорость испарения элемента наряду с температурой плазмы и эффективным ионизационным потенциалом последней, является основным фактором, определяющим интенсивность линий [6].

Таблица 1

Эталонные образцы, используемые для анализа магнетитов. (Стандартные образцы ВНИИСО и приготовленные эталоны)

Эталонный элемент	Пределы содержания элемента (в %)	Номера эталонов																			
		СО 25-6	СО 4-6	СО 154	СО 1-6	СО 194	СО 195	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Mn	0,03 — 2,6	0,15	0,44		1,65			2,6	0,97	0,42					0,05	0,017					
Ni	0,01 — 0,1	0,063											3,05	1,06	0,4	0,18				0,021	
Co	0,003 — 0,1	0,03											1,03	0,36	0,14	0,07	0,01	0,0033			
Ti	0,01 — 10,0	7,59	0,20	26,62	0,02	0,12	0,02								2,53	0,84	0,28	0,09	0,03		
V	0,001 — 1,0	0,38	0,07	0,17									1,3	0,69	0,49	0,41	0,13	0,04	0,013	0,004	0,0013
Cr	0,01 — 2,8	0,44		0,07				2,8	1,23	0,7					0,15	0,05	0,017	0,006	0,002		
Fe	10,0 — 45,0	46,10	46,83	34,63	57,75	55,79	52,68	41,96	44,96	45,64	42,42	44,87	45,69	45,96	82,01	83,98	97,97	99,30	99,75		

Эталон 1 приготовлен смешением СО 44-а (Mn—35,8%) и СО 132 Cr—25,0%) между собой с последующим разбавлением смеси СО 25-6; эталон 2—разбавлением эт. 1 стандартным образцом 25-6 (1:2); эталон 3—эталон 2+СО 25-6 (1:2); эталон 4—в СО 25-6 введены Ni₂O₃, CoCO₃, V₂O₅ (в пропорциях 52,6:2,41:1,14:1); эталон 5—эталон 4+СО 25-6 (1:2); эталон 6—эт. 5+СО 25-6 (1:2); эталон 7—эт. 6+СО 25-6 (1:2); эталон 8—СО 25-6+железо карбонильное (Fk) (1:2); эталон 9—эт. 8+Fk (1:2); эталон 10—эт. 9+Fk (1:2); эталон 11—эт. 10+Fk (1:2); эталон 12—эт. 11+Fk (1:2); эталон 13—СО 25-6+кварц (1:2); кварц использовался в связи с отсутствием стерильной в отношении никеля железистой основы.

совпадает и колеблется для различных элементов в пределах от 3,5 до 4,5 минут, а для титана достигает 5 минут. В дальнейшем время испарения было ограничено 4,5 минутами, так как за это время основная часть титана также испаряется.

Испарение проб и эталонов производилось из канала угольного электрода в дуге переменного тока ($I = 15$ ампер, $v = 220$ вольт), возбуждаемой генератором дуги ПС-39 [2]. Спектры фотографировались дифракционным спектрографом ДФС-13 с решеткой 600 штрихов на мм. Использование указанного спектрографа вызывалось необходимостью ослабления сильного фона, характерного для спектров железистых проб, и устранения помех железа аналитическим линиям определяемых элементов. Для регистрации спектра была выбрана область 2500—3500 Å, охватывающая необходимые аналитические линии.

Выбор аналитических линий (таблица 2) обуславливался интервалами определяемых концентраций и возможностью работы в области нормальных почернений. Особое внимание обращалось на отсутствие помех от других элементов.

Таблица 2
Аналитические линии для определения содержаний
Mn, Ni, Co, Ti, Cr, V в магнетитах

Элементы	Аналитические линии (в Å)	Пределы определяемых концентраций (в %)
Марганец	Mn II 2933,063	0,03 — 0,2
	Mn I 3044,567	0,1 — 1,0
	Mn II 2638,171	0,6 — 4,0
Никель	Ni I 3050,819	0,01 — 0,06
	Ni I 3037,935	0,02 — 0,1
	Ni I 2992,595	0,07 — 0,6
	Ni I 2865,502	1,0 — 3,0
	Ni I 3031,870	0,6 — 2,0
Кобальт	Co I 3453,505	0,005 — 0,03
	Co I 3044,005	0,03 — 0,2
	Co I 2989,588	0,07 — 0,7
Титан	Ti I 2956,131	0,91 — 0,3
	Ti II 2841,938	0,1 — 2,0
	Ti II 2764,821	0,6 — 12,5
Хром	Cr I 3015,194	0,01 — 1,0
	Cr I 2878,449	0,5 — 2,8
Ванадий	V I 2183,406	0,001 — 0,6
	V II 2683,091	0,6 — 1,5

Использование спектрографа с большой дисперсией дало возможность выбирать наиболее чувствительные линии, которые для установленных содержаний имели достаточную интенсивность даже при ограниченных навесках. В связи с этим основная цель при испарении проб сводилась не к повышению чувствительности анализа, а к повышению его воспроизводимости, тем более, что испарение

магнетитов, как известно, сопровождается выбрасыванием пробы в начальный момент горения дуги и разбрызгиванием расплава в дальнейшем.

Учитывая трудности отбора акцессорного магнетита из ультраосновных и основных пород, были проведены исследования по установлению его минимально необходимого количества для полноценного анализа (слишком малая навеска уменьшает представительность пробы). При максимальном использовании светосилы спектрографа (нормальная ширина щели [12 μ], максимальная промежуточная диафрагма—5 мм и перпендикулярное к оптической оси расположение рельса, несущего осветительную оптику и штатив) постепенно уменьшалась навеска наиболее бедной пробы и замерялись почернения чувствительных аналитических линий. Таким путем был установлен нижний предел навески, обеспечивающий почернение аналитических линий, соответствующее началу области нормальных почернений.

Для обеспечения хорошей воспроизводимости анализа, пробы и эталоны разбавлялись угольным порошком. Оптимальная степень разбавления подбиралась по наименьшему среднему стандартному отклонению почернений аналитических линий ($\bar{\sigma}_s$) [3]. В таблице 3 приведены воспроизводимости различных вариантов разбавления,

Таблица 3

Воспроизводимость почернений аналитических линий ($\bar{\sigma}_s$) для различных вариантов анализа

№ п/п	Пропорции разбавления угольным порошком	Общая навеска смеси (мг)	Глубина кратера электрода (мм)*	Число определений	Cr 3015,2	Ti 2764,8	Ni 3037,9	V 2683,1	Mn		Co		$\bar{\sigma}_s$
									2933,1	3044,5	3044,0	3153,5**	
1	2:1	20	5	8	0,38	0,42	0,43	0,28	0,27	0,34	0,28	—	0,34
2	1:1	27	7	8	0,17	0,07	0,13	0,08	0,15	0,20	0,12	—	0,13
3	1:2	40	11	8	0,11	0,05	0,07	0,04	0,05	0,05	0,06	—	0,06
4	1:2	2×10	5***	9	0,05	0,04	0,05	0,06	0,10	0,07	0,04	0,05	0,058

* Внутренний и наружный диаметры электродов для всех вариантов постоянны и соответственно равны 1,5 мм и 4,0 мм.

** Для линии Co 3453,5 воспроизводимость не вычислялась в связи с тем, что ее почернения находятся в области передержек.

*** Проба набивается в оба электрода.

навески и формы угольных электродов. Из таблицы видно, что наилучшая воспроизводимость достигается при двухкратном разбавлении ($\bar{\sigma}_s = 0,06$). Для сокращения времени экспозиции и уменьшения навески пробы использовался вариант с набивкой пробы в два элек-

трода с глубиной 5.0 мм, который обеспечивает примерно такую же воспроизводимость ($\bar{\sigma} = 0,058$).

Для обеспечения стабильности результатов каждая проба и эталон анализировались по три раза.

По соображениям, изложенным ниже, мы отказались от общепринятого способа усреднения 3-х параллельных замеров почернений линий.

Статистическое изучение характера распределения почернений аналитических линий определяемых элементов [4] (одна и та же проба анализировалась 50 раз) показало, что оно имеет отрицательную асимметрию, выраженную в разной степени для различных элементов и линий и в половине случаев превышающую допуск («критерий 3σ ») нормального распределения (таблица 4). Доминирующим фактором, обуславливающим асимметрию кривой распределения почернений линий, является часто наблюдаемое неполное испарение пробы в связи с частичным ее выбросом.

Таблица 4

Характер распределения почернений линий

Элемент	Линия (А)	Коэффициент асимметрии (А)	Коэффициент асимметрии, выраженный в величинах σ_A *
Хром	3015,2	-1,03	2,94
Железо	3015,9	-1,3	3,71
Титан	2764,8	-2,1	6,0
Никель	3037,9	-0,99	2,83
	2992,6	-0,26	0,8
Марганец	2933,1	-1,8	5,1
	3044,5	-0,31	0,9
Кобальт	3044,0	-0,36	1,03
	3453,5	-1,85	5,3
Ванадий	2683,1	-1,5	4,3

* σ_A — стандартное отклонение коэффициента асимметрии.

Поэтому представлялось, что максимально правдоподобной оценкой истинного почернения линий является не среднее из трех параллельных замеров, а среднее из двух максимальных замеров. Действительно, расчеты подтвердили, что в последнем случае обеспечивается более полное исключение ошибок («промахов») и достигается лучшая воспроизводимость ($\sigma_s = 0,09$)* (таблица 5).

Указанным способом мы и пользовались в дальнейшем. Наблюдаемое при этом повышение средних значений почернений, естественно, не влияет на правильность анализа, так как в равной степени относится и к пробам и к эталонам.

* Ухудшение воспроизводимости по сравнению с таблицей 3 объясняется тем, что здесь рассматривается воспроизводимость в течение месяца, т. е. с учетом фактора временной нестабильности, а в первом случае приводится воспроизводимость одновременного определения.

Таблица 5
Воспроизводимость различных вариантов определения содержаний
Cr, Ti, Ni, V, Mn, Co

Вариант определения	Элементы λ (А)	Cr		Ni		V	Mn		Co		$\bar{\sigma}$ (среднее)
		3015,2	2764,8	3037,9	2992,6		2683,1	2933,1	3044,6	3014,0	
Однократное определение	S	1,52	1,64	1,29	0,29	0,91	1,70	0,52	0,49	1,72	0,16
	σ_s	0,19	0,11	0,19	0,10	0,14	0,19	0,19	0,13	0,20	
Трехкратное определение (среднее из 3-х)	S	1,52	1,63	1,29	0,29	0,91	1,68	0,51	0,40	1,71	0,11
	σ_s	0,13	0,06	0,12	0,07	0,09	0,17	0,16	0,09	0,14	
Трехкратное определение (среднее из 2-х максимальных)	S	1,60	1,68	1,37	0,33	0,98	1,74	0,57	0,55	1,80	0,09
	σ_s	0,10	0,04	0,09	0,07	0,07	0,13	0,16	0,08	0,10	
	α°	58	57	60	45	57	55	58	45	65	14,6
	$\lg \alpha^\circ$	1,6	1,54	1,73	1,0	1,54	1,43	1,6	1,0	2,13	
	$v_c \%$	14,4	6,0	11,4	16,1	10,5	20,9	23,0	18,0	10,8	

\bar{S} — выборочное среднее значение почернения линий; σ_s — стандартное отклонение почернения линий; α° — угол наклона градуировочного графика; v_c — коэффициент вариации определения концентрации.

Одновременное определение нескольких элементов затрудняло подбор для них единого элемента сравнения.

Использование фона в качестве внутреннего стандарта также не представлялось возможным, так как в принятых нами условиях для анализа малых навесок акцессорного магнетита почернения его были незначительны.

Учитывая хорошую воспроизводимость, относительное постоянство валового состава проб и его идентичность с составом эталона, в качестве аналитического критерия использовались абсолютные почернения линий.

Графики, построенные в координатах $S, \lg C$ приведены на фиг. 2. Применялся метод твердого графика с учетом свойств каждой фотопластинки.

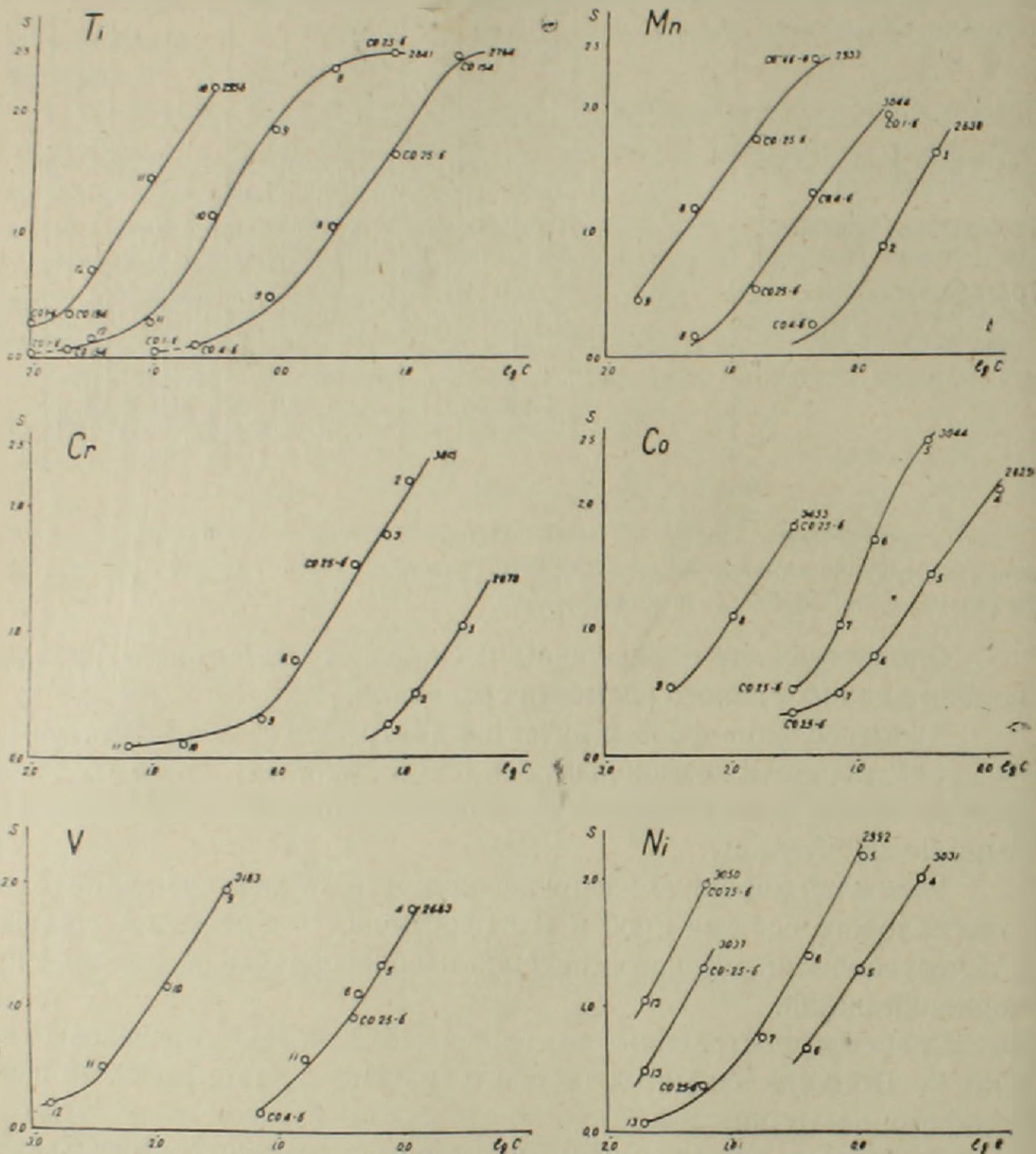
Игнорирование изменения фактора контрастности отдельных фотопластинок при работе по методу твердого графика вносит систематическую ошибку, специфичную для каждой пластинки.

Изменение фактора контрастности приводит к вращению характеристической кривой вокруг центра, который в зависимости от причин, вызвавших его изменение, или совпадает с точкой инерции, или лежит несколько ниже нее [7]. Градуировочный график $S, \lg C$ испытывает аналогичное вращение ввиду прямой зависимости тангенса угла его наклона [$k = \text{tg} \alpha$] от контрастности пластинки γ

$$k = \gamma \cdot b$$

где b — коэффициент самопоглощения.

Замеры τ , выполнявшиеся в течение 4-х месяцев (фотопластинки тип 1, чувствительность 1.0 ГОСТ, № эмульсии 1064, год выпуска—1965, время проявления—3,5 мин., температура проявления—21°C) показали его изменение в пределах от 2.29 до 2.48.



Фиг. 2. Градуировочные графики для определения содержания элементов группы железа в магнетитах.

Принимая условно $b=0.78$ (примерно среднее значение для резонансных и нерезонансных линий) для α получим пределы колебаний— $66^{\circ}24'$ — $68^{\circ}03'$. Таким образом градуировочный график испытывает смещение в пределах $1^{\circ}54'$, что вносит систематическую ошибку при оценке содержаний, находящуюся в прямой зависимости от величины почернений аналитической линии (для почернений порядка 1.80 ошибка составит 18.5%, а для 0.50—6.3%).

Учитывая достигнутую при анализе воспроизводимость и правильность (таблица 5, 6), учет фактора контрастности целесообразно

Таблица 6

Проверка правильности метода

Элементы	Образцы											
	СО 25—6			СО 4—6			СО 154			Магнетит ИГ УФАИ		
	содержится	найдено	относительная ошибка определения	содержится	найдено	относительная ошибка определения	содержится	найдено	относительная ошибка определения	содержится	найдено	относительная ошибка определения
Ti	7,59	8,00	+ 5,4	0,20	0,20	± 0	—	—	—	0,46	0,49	—10,9
Cr	0,44	0,44	± 0	—	—	—	0,07	0,083	+18,6	—	—	—
Ni	0,063	0,057	— 9,1	—	—	—	—	—	—	0,003	не опр.	—
Mn	0,15	0,17	+13,3	0,44	0,39	—11,3	—	—	—	0,25	0,21	—16,0
Co	0,03	0,031	+ 3,3	—	—	—	—	—	—	0,012	0,020	+66,0
V	0,38	0,35	— 8,0	0,07	0,083	+18,6	0,17	0,25	+47,0	0,15	0,21	+40,0

Средняя относительная ошибка ±17,8%

зен, особенно при использовании больших значений почернений линий.

Возможные «сползания» графика предупреждались фотографированием на каждой пластинке контрольного эталона. Подбор аналитических линий (таблица 2) позволял пользоваться, как правило, прямолинейным участком графика, соответствующим области нормальных почернений, которая для применявшихся фотопластинок составляла 0,5—2,0.

На основании данных по ε_s для принятого нами способа оценки (таблица 5) были вычислены среднеквадратичные относительные ошибки определения концентраций (коэффициенты вариаций — v_c) по формуле $v_c = 2,3 \frac{\varepsilon_s \cdot 100}{k}$ [5]. где k — тангенс угла наклона определяется по градуировочным графикам. Полученные таким путем данные приведены в 4-ой строке таблицы 5.

При относительно хорошей воспроизводимости определения Ti и V отмечается большая ошибка определения содержания Mn, что, вероятно, связано с неравномерным распределением марганца в пробе и характерном его поведении при испарении в дуге. Коэффициент вариации для определяемых элементов колеблется в пределах от 5,8 до 25% и в среднем составляет 14,8%. Приведенные данные по воспроизводимости получены путем анализа одного и того же образца в течение месяца. В целом полученную воспроизводимость можно считать удовлетворительной для многокомпонентного спектрального анализа [1].

Для проверки правильности анализа был проведен многократный (12 раз) анализ стандартных образцов ВНИИСО, а также про-

бы магнетита, используемого в качестве стандарта в Институте геологии УФАИ СССР, любезно представленного нам Н. А. Ярош. Полученные усредненные результаты и истинные содержания элементов приведены в таблице 6. Усреднение результатов по 12 анализам уменьшает случайную ошибку в 3.46 раза, то есть $v_c = 4,3\%$. Таким образом полученные $\pm 17,8\%$ в основном характеризуют правильность анализа.

В результате проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлена возможность проведения многокомпонентного количественного анализа магнетитов с использованием в основном стандартных образцов ВНИИСО.

2. Достигнутая хорошая воспроизводимость (14,5%) по абсолютным почернениям линий (за счет подбора оптимальной степени разбавления буферным порошком и дифференцированного учета трех параллельных определений) позволила использовать их в качестве аналитического критерия, обеспечив экспрессность метода.

3. Использование малых навесок (на три параллельных анализа расходуется 20 мг магнетита) делает целесообразным применение методики при геохимических исследованиях как для анализа рудных, так и аксессуарных магнетитов.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 20.VI.1966.

Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս. Բ. ԱԲՈՎՅԱՆ

ՄԱԳՆԵՏԻՏՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ ԽՄԲԻ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ
ՍՊԵԿՏՐՈԳՐԱՖԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հողվածում ցույց է տրվում մագնետիտների արագացված բալմակոմպոնենտ բանակական սպեկտրալ անալիզների կատարման հնարավորությունը: Այդ նպատակով օգտագործվել են Ստանդարտ նմուշների համամիութենական գիտա-հետազոտական ինստիտուտի (ВНИИСО) էտալոնները:

Համեմատական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին որոշվող էլեմենտների գոլորշիացման միանման բնույթը՝ ինչպես ստանդարտ, այնպես էլ ուսումնասիրվող մագնետիտների նմուշներում:

Անալիզները կատարված են մեծ դիսպերսիայով օժտված դիֆրակցիոն սպեկտրոգրաֆի (ДФС—13) օգնությամբ, որը ընդլայնում է նպատակահարմար անալիտիկ գծերի ընտրությունը, բարձրացնում է որոշման զգայունությունը և միևնույն ժամանակ հնարավորություն է տալիս փոքրացնելու անալիզի համար անհրաժեշտ կշռաքանակները:

Փորձնականորեն ի հայտ է բերված մագնետիտները բուֆերով (ածիափոշով) նոսրացնելու օպտիմալ աստիճանը (1 : 2) :

Գծերի սեւացման ինտենսիվության աստիճանի վիճակագրական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին բացասական ասիմետրիայի առկայությունը, որի հետ կապված անհրաժեշտություն է դառնում անալիզի ընթացքում միջինը հաշվել ոչ թե երեք, այլ երկու զուգահեռ որոշումներից: Սպեկտրալ գծերի ինտենսիվ սեւացումների դեպքում, ինչպես ցույց է տված հողվածում, անհրաժեշտ է հաշվի առնել նաև ֆոտոապակու կոնտրաստության աստիճանը:

Կիրառվող մեթոդը ապահովում է 14,5% վերարտադրողականություն (վարիացիոն գործակից): Սիստեմատիկ սխալների վերացման ամբողջականությունը ստույգված է ստանդարտ նմուշների վրա և բնորոշվում է 17,8% միջին հարաբերական սխալով:

Որոշման համար անհրաժեշտ կշռաքանակների փոքր շափր (3 զուգահեռ անալիզի համար ծախսվում է 20 մգ մազնետիտ) հնարավորություն է ընձեռնում առաջադրված մեթոդի լայն կիրառմանը ինչպես հանքային, այնպես էլ ակցեսոր մսուկներին գեոքիմիական հետազոտություններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герасимов Р. Д. Одновременное спектрографическое определение элементов в горных породах и пути повышения его точности. Методика и техника разведки. 50, Л., 1965.
2. Клер М. М. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка. Госгеолтехиздат, 1959.
3. Лонцих С. Б., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. Госгеолтехиздат, 1959.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
5. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Часть II. Гос. издат. технико-теоретич. литературы. Л., 1951.
6. Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С. Изучение и применение при спектральном анализе струйного течения паров в электрической дуге. Ж. П. С., т. IV, в 2, 1966.
7. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1948.
8. Buddington A., Faney J., Vlissidis A. Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. Amer. J. sci., vol. 253, 1955.