

УДК 551.46

Т. Н. КЮРЕГЯН

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Описываемый район расположен на севере Армянской ССР в бассейне рек Уч-Килиса и Лалвар. Несмотря на сложность своего рельефа и большие колебания относительных высот, в целом он характеризуется умеренно континентальным климатом.

Рудное поле охватывает Алавердское, Шамлугское медноколчеданное и Ахтальское колчеданно-полиметаллическое месторождения.

В пределах Алавердского месторождения выделяется два рудоносных горизонта: верхний—сложенный толщей пирокластических пород, содержит штоки богатой колчеданной руды и нижний—представленный вулканическими брекчиями, порфиритами, заключающими в себе жилы и штокверковое оруденение. Последнее в пределах рудного поля контролируется крупным Алавердским меридиональным сбросом.

В геологическом строении Шамлугского медноколчеданного месторождения принимают участие, главным образом, вулканогенные отложения среднеюрского возраста и их пирокластические разновидности. Месторождение приурочено к северному крылу Дебедской брахиантиклинали.

Ахтальское барит-полиметаллическое месторождение сложено вулканогенными породами средней юры, кварцевыми порфирами и перекрывающей их мощной толщей порфиритов и их туфобрекчий. Рудные тела на месторождении представлены, в основном, плоскими линзами, гнездами и жилами.

Общая зараженность пород рудного поля сульфидами, большое распространение трещин всех генетических типов, разработанность месторождений благоприятствуют развитию процессов окисления вглубь месторождений и выносу микроэлементов за их пределы. На протяжении ряда лет в пределах этих месторождений проводились гидрогеологические и гидрохимические работы А. И. Германовым, Н. И. Долухановой, В. А. Аветисяном.

Автором с 1967 по 1969 гг. были проведены гидрогеохимические исследования с акцентом на изучение поведения галлия, иттрия, иттербия в подземных водах месторождений.

Подземные воды, в основном, опробовались нами в штольнях и, за редким исключением, в устьях горных выработок. Выделяются 4 типа таких вод: I — $\text{SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Na—Ca}$, реже Ca—Na—Mg ; II — $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca—Mg—Na}$, реже Na—Ca ; III — $\text{SO}_4\text{—Na—Ca—Mg}$; IV — $\text{SO}_4\text{—Cl—Na—Mg—Ca}$. I тип вод формируется в порфиритах, туфобрекчиях,

порфиридах и кварцевых порфиридах. II тип характерен для всех разновидностей пород рудного поля. Воды III и IV типа характерны для зоны гипергенеза месторождений и хорошо отражают окислительные процессы.

Подземные воды Алавердской группы месторождений, в основном, слабокислые, реже — кислые.

Одним из важных факторов, определяющих физико-химические условия природной среды, является окислительно-восстановительный потенциал, который обуславливается наличием в природных водах повышенных количеств потенциалзадающих элементов и их комплексных соединений с переменной валентностью.

Нами были проведены замеры Eh и pH, в основном, на трех горизонтах выработок каждого месторождения. Определения велись на потенциометре ППМ-03М с комбинированным платиновым и стеклянным электродами, где электродом сравнения служил хлор серебряный.

Показатели Eh колеблются в пределах от +96 мв до +700 мв, что говорит о циркуляции опробованных нами вод в зоне активного водообмена. pH исследуемых вод колеблется от 2,0 до 7,5.

Для выбора такого метода анализа, который позволил бы определить в воде наиболее широкий круг элементов, отражающих геохимическую обстановку исследуемых рудных участков, нами производилось концентрирование микроэлементов по известным методикам: 1) соосаждение с гидроокисью алюминия; 2) соосаждение с сульфидом кадмия; 3) получение сухого остатка; 4) концентрирование микроэлементов на смешанном сорбенте [1]. Спектрохимические и химические анализы были выполнены в лаборатории ИГН АН Армянской ССР аналитиками Г. Мкртчяном и Р. Тунянц.

При сопоставлении результатов анализов выявилось, что наибольшее количество микроэлементов было определено при применении комбинированного сорбента — хлорлигнин + активированный уголь марки БАУ [4].

Таким образом, этим методом в подземных водах исследуемого рудного района нами были установлены следующие микроэлементы: Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Mo, Ni, Co, Cr, Ba, Sr, Ga, Y, Yb, Be, Sn, причем Cu, Zn, Pb, Ag, Cr, Ba, Sr встречаются часто, почти в 100% проб; встречаемость Ni, Zr, Sn, Ga, Y — колеблется от 60 до 80%, а для Cd, Mo, Co, Yb, Be она меньше 35%. Надо отметить, что редкие элементы фиксировались только при применении смешанного сорбента.

Поведение редких элементов (Ga, Y, Yb) в водах Алавердской группы месторождений нами решалось в плане выяснения их форм миграции.

Вопросом образования комплексов в природных водах занимались А. С. Брусилловский, Г. А. Волков, С. Р. Крайнов, Г. А. Голева, А. К. Лисицын, Гаррелс, Латимер и др.

Основываясь на опыте предыдущих исследователей, нами впервые в подземных водах сульфидных месторождений Арм. ССР были вычис-

лены неорганические комплексы упомянутых элементов, с помощью термодинамических расчетов [5].

Формы миграции элементов рассчитывались выборочно, что объясняется рядом гидрохимических причин (химический состав вод, ионная сила раствора, рН, тип месторождения и др.).

Для того, чтобы решить с какими аддентами рассматриваемые редкие элементы образуют комплекс, химическим путем определялся анионный состав исследуемых вод, который показал наличие Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и в очень незначительных количествах в некоторых пробах—фтора (табл. 2).

Взаимосвязь между концентрациями комплексного иона, свободных лигандов и комплексообразователя определяется соответственно закону действующих масс формулой:

$$k = \frac{M \cdot A^n}{MA_n}$$

Зная константы нестойкости комплексного иона (табл. 1) и основные лиганды, по формуле, предложенной Г. А. Волковым,

$$\sum M = [M^k] + \sum [(MA_m^n)^{k+mn}]$$

можно определить процентное содержание комплексообразователя в водном растворе. В приведенной формуле $\sum M$ и $[M^k]$ —соответственно равны грамм-ионной (в случае ионов) концентрации комплексообразователя и незакомплексованной части иона с зарядом «к».

Таблица 1

Константы нестойкости комплексных соединений рассматриваемых редких элементов

Компоненты	Реакции равновесий	Константы нестойкости	Авторы
$[\text{Ga}(\text{OH})^+]$	$\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})^{2+}$	10^{-11}	Ю. Ю. Лурье, 1965 г.
$[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$	$\text{Ga}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_2^+$	$2 \cdot 10^{-11}$.
$[\text{Y}\text{SO}_4^+]$	$\text{Y}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Y}\text{SO}_4^+$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	К. Б. Яцимирский, 1959 г.
$[\text{Yb}\text{SO}_4^+]$	$\text{Yb}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Yb}\text{SO}_4^+$	$2.6 \cdot 10^{-4}$.

$\sum [(MA_m^n)^{k+mn}]$ — суммарная концентрация комплексных ионов с лигандом, имеющих число и заряд m и n .

Константы нестойкости комплексного иона $(MA_m^n)^{k+mn}$ будут выглядеть так:

$$k = \frac{[M^k] \cdot [A^n]^m \gamma_k \gamma_n^m}{[(MA_m^n)^{k+mn}] \gamma_{k+mn}}$$

где γ_k , γ_n^m и γ_{k+mn} — соответственно равны коэффициентам активности комплексообразования, свободных лигандов и комплексного иона.

$[A_m^n]$ — концентрация свободных лигандов с числом (где m представлено: Cl^- , J^- , SO_4^{2-} и другими аддентами).

Формы миграции галлия

Галлий принадлежит к 3 группе периодической таблицы Менделеева. Для него возможны три валентных соединения (I, II, III), однако, только последнее наиболее устойчиво и существует в растворах. По своим свойствам галлий очень сходен с алюминием. Сравнительно высокое содержание галлия встречается в сфалерите (от следов до 0,1%). В других сульфидных минералах галлий наблюдается нерегулярно и в значительно меньших количествах.

При выборе неорганических комплексов галлия учитывались: ионная сила, водородный показатель, анионный состав вод, константы нестойкости и тип месторождений.

Определение комплексов галлия велось на основании известных уравнений общего баланса элемента в водных растворах и констант нестойкости.

Анализ показал, что галлий в изучаемых водах одинаково часто встречается как в водах полиметаллических, так и медноколчеданных месторождений и содержания его колеблются от 0,004 до 0,2 мг/л.

В подземных водах обоих генетических типов исследуемых месторождений галлий существует в виде свободного иона галлия и его двух гидроксильных комплексов. Из возможных комплексов галлия в статье не фигурируют фторкомплексы, из-за практического отсутствия фтора в водах (следы фтора отмечены в трех пробах: 14, 24, 46).

Расчет форм миграции велся по следующей формуле:

$$\Sigma Ga = [Ga^{3+}] + [Ga(OH)^{2+}] + [Ga(OH)_2^+].$$

Значение $[OH^-]$ определяется из общеизвестного уравнения ионного произведения воды при температуре 18°C

$$k_w = [OH^-] \cdot [H^+] \gamma_1^2 k_w = 0,6 \cdot 10^{-14}.$$

Преобразовав уравнение и введя соответствующие величины, получаем:

$$\Sigma Ga = [Ga^{3+}] \left(1 + \frac{0,7 \cdot 10^{-3} \gamma^3}{[H^+] \gamma_1 \gamma_2} + \frac{0,3 \cdot 10^{-6} \gamma_3}{[H^+]^2 \gamma_1^3} \right).$$

Решив в каждом конкретном случае уравнение и принимая $\Sigma Ga = 100\%$, получим содержание каждого комплекса в % от ΣGa (табл. 2).

Если в водах медноколчеданных месторождений доминирующее положение по встречаемости занимает комплекс $[Ga(OH)_2^+]$ (от 70 до 100%), затем идет $[Ga(OH)^{2+}]$ (от 0,2 до 28,5%), то в водах Ахталы галлий представлен только одним комплексом.

Сопоставляя концентрации свободных ионов $[Ga^{3+}]$ и минерализацию вод, наблюдаем общую тенденцию к увеличению его содержания.

Таблица 2

Основные формы миграции галлия, иттрия, иттербия в подземных водах некоторых медноколчеданных и полиметаллических месторождений Северной Армении

Тип месторождений	Наименование месторождения	№ проб	Типы воды	Основные характеристики водных проб				Содержание редких элементов в водах, мг/л			Содержание вероятных форм миграции редких элементов в %									
				общая минерализация, г/л	Eh (+мв)	pH	Ионная сила	Галлий	Итрий	Иттербий	[Ga ³⁺]	[Ga(OH) ₂ ⁺]	[Ga(OH) ₂ ⁺]	[Y ³⁺]	[YSO ₄ ⁺]	[Yb ³⁺]	[Yb SO ₄ ⁺]	[SO ₄ ²⁻]		
Медноколчеданный	Шамлуг	3	HCO ³ -SO ⁴ -Ca-Mg	0,9	250	6,0	0,01	0,009	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—		
		4	SO ⁴ -HCO ³ -Na-Ca	1,4	100	4,3	0,054	0,006	—	—	—	1,56	9,5	88,5	—	—	—	—		
		8	SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,9	96	5,3	0,084	0,020	—	—	—	—	0,9	99,1	—	—	—	—		
		9	HCO ³ -SO ⁴ -Ca-Na	0,8	96	5,6	0,031	0,010	0,03	—	—	—	3,4	96,6	36,5	61,5	—	—	3,9	
		14	HCO ³ -SO ⁴ -Ca-Mg	0,7	100	4,0	0,026	0,008	—	—	—	1,0	2,0	97,0	—	—	—	—	—	
		15	SO ⁴ -Na-Ca	0,7	270	3,7	0,026	0,200	0,16	—	—	1,3	28,5	70,2	49,2	50,6	38,3	61,3	2,6	
		24	SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na-Mg	5,3	300	3,7	0,22	—	—	—	—	—	—	—	2,4	97,2	—	—	72,8	
		39	—	1,2	290	6,8	0,05	0,200	0,02	—	—	—	0,5	99,5	32,1	67,5	—	—	9,1	
	Алаверди	70	SO ⁴ -Ca-Mg	2,4	270	6,6	0,1	0,08	0,10	сл.	—	0,5	99,5	3,7	96,0	—	—	—	30,2	
		71	SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,1	280	6,8	0,04	0,02	—	—	—	0,2	99,8	—	—	—	—	—	—	
		75	SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	0,8	220	6,9	0,03	0,08	0,07	0,007	сл.	—	100,0	27,2	72,0	22,2	77,7	—	6,1	
		76	SO ⁴ -Na-Ca	1,6	320	4,4	0,06	0,02	0,30	сл.	—	—	100,0	18,1	81,8	—	—	—	20,8	
		77	SO ⁴ -Na-Mg	2,4	210	7,1	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Полиметаллический	Ахтала	41	SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	0,8	360	7,5	0,03	0,9	0,1	сл.	—	—	—	37,0	63,1	—	—	—	3,9
42			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,3	390	7,0	0,06	0,02	0,3	0,02	0,001	—	—	100,0	26,3	73,6	21,7	78,2	12,9	
43			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	0,8	380	6,8	0,04	0,004	0,4	0,05	—	—	—	100,0	25,0	75,0	21,2	78,7	8,7	
44			SO ⁴ -Na-Ca	3,7	610	2,0	0,1	сл.	0,15	—	—	—	—	—	26,3	73,7	—	—	—	28,3
45			SO ⁴ -Na-Ca	3,2	700	2,0	0,1	сл.	0,04	—	—	—	—	—	19,0	81,5	—	—	—	42,8
46			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,4	110	7,5	0,06	0,004	0,02	—	—	—	—	100,0	23,8	76,2	—	—	—	14,8
47			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,1	180	7,6	0,04	0,04	0,01	—	—	—	—	100,0	22,2	77,7	—	—	—	10,6
49			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,2	60	7,8	0,06	0,01	0,02	—	—	—	—	100,0	30,0	70,0	—	—	—	10,8
50			SO ⁴ -HCO ³ -Na-Ca	1,0	140	7,5	0,04	0,01	0,2	0,03	—	—	—	100,0	23,2	76,8	19,2	80,7	—	9,8
51			SO ⁴ -HCO ³ -Ca-Na	1,1	160	7,3	0,04	—	0,05	—	—	—	—	—	23,2	76,7	—	—	—	9,9
53			HCO ³ -SO ⁴ -Ca-Na	0,7	240	6,8	0,02	0,006	0,01	0,006	—	—	—	100,0	40,0	60,0	33,3	66,6	—	2,9
54			SO ⁴ -HCO ³ -Na-Ca	0,7	370	6,6	0,02	—	0,01	—	—	—	—	—	25,0	75,0	—	—	—	5,6
55	HCO ³ -SO ⁴ -Ca-Na	0,7	320	7,5	0,02	0,01	0,06	0,005	—	—	—	100,0	41,6	58,3	34,5	65,5	—	2,7		
59	SO ⁴ -Ca-Mg-Na	3,3	530	2,5	0,14	0,02	0,4	0,003	93,3	6,5	0,1	25,6	74,0	25,6	72,2	—	—	43,7		
60	SO ⁴ -Ca-Na-Mg	3,0	450	2,4	0,15	—	0,05	сл.	—	—	—	—	30,3	69,6	—	—	—	35,0		

При рассмотрении вопроса, с точки зрения комплексообразования галлия, наблюдается следующая картина:

а) Содержание комплекса $[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$ зависит от ионной силы раствора, наблюдается накопление процентного содержания этого комплекса до $\mu = 0,08$. При значении $\mu > 0,08$ — процентное содержание резко понижается. Очевидно, это объясняется тем, что в подземных водах при низких значениях рН увеличивается минерализация, с последующим убыванием гидроксильного аниона.

б) С комплексом $[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$ наблюдается обратная зависимость: с увеличением ионной силы воды уменьшается процентное содержание комплекса.

в) При увеличении рН — увеличивается процентное содержание комплекса $[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$, причем до рН 6 — увеличение идет резко, а больше 6 — этот комплекс превалирует над остальными.

Формы миграции иттрия

Иттрий — гомолог трехвалентного лантана и по своим химическим свойствам относится к лантаноидам.

Кларк иттрия 2,8 · 10 вес % (иттрия в земной коре больше, чем свинца). В природе встречается совместно с редкоземельными элементами иттриевой подгруппы, а также в некоторых минералах цериевой подгруппы.

В исследуемых водах содержание иттрия колеблется от 0,01 до 0,4 мг/л.

Из возможных форм миграции иттрия во всех описываемых водах последний существует в виде свободного иона, гидроксильного и сульфатного комплексов. Остальные формы миграции отсутствуют из-за причин, приведенных выше.

Гидрокомплекс иттрия $[\text{YOH}^{2+}]$ получен нами при соответствующих расчетах, в очень малых количествах: содержание $[\text{YOH}^{2+}]$ равно или меньше 0,1%, поэтому мы сочли нецелесообразным представить эти данные, т. к. они ни практического, ни теоретического значения не имеют.

Расчеты форм миграции велись по схеме:

$$\Sigma Y = [Y^{3+}] + [YOH^{2+}] + [YSO_4^+].$$

После соответствующих преобразований расчетная формула выглядит следующим образом:

$$\Sigma Y = [Y^{3+}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \gamma_2 \gamma_3}{3,4 \cdot 10^{-4} \gamma_1} \right).$$

Независимо от типа месторождений, доминирующей формой миграции иттрия является сульфатный комплекс $[YSC_4^+]$, процентное содержание которого колеблется от 50 до 97% от общего его содержания (табл. 2). Полученный материал позволяет нам предположить, что величина комплексов не зависит от изменений рН (в нашем случае рН

встречается в пределах от 2,4 до 7,5), тогда как с увеличением ионной силы растет их процентное содержание.

Формы миграции иттербия

Содержание иттербия в исследуемых водах находится в пределах от следов до 0,03 мг/л.

Исходя из упомянутых выше гидрогеохимических условий описываемого района, вероятно, возможными формами миграции иттербия в изучаемых водах являются его сульфатный комплекс и свободный ион.

Термодинамические расчеты велись по формуле:

$$\Sigma Yb = [Yb^{3+}] + [YbSO_4^+].$$

После преобразования формула выглядит так:

$$\Sigma Yb = [Yb^{3+}] \left(1 + \frac{[SO_4^{2-}] \gamma_2 \gamma_2}{2,6 \cdot 10^{-4} \gamma_1} \right).$$

Из полученных данных видно, что преобладающей формой миграции иттербия, независимо от типа вод и типа месторождения, является свободный ион иттербия, содержание которого колеблется от 98,6 до 99,0% от общего его содержания. По нашим данным, процентное содержание комплекса $[YbSO_4^+]$ и свободного иона иттербия не зависит от увеличения ионной силы воды и водородного показателя (табл. 2).

Выводы

1. При концентрировании микроэлементов на смешанном сорбенте в водах был обнаружен широкий круг микроэлементов, а также редкие элементы: галлий, иттрий, иттербий. Показатели Eh этих вод колеблются в пределах от +96 до 700 мв, а рН находится в пределах от 2,0 до 7,8.

2. Основываясь на опыте ряда исследователей, нами с помощью термодинамических расчетов были впервые в подземных водах сульфидных месторождений Армянской ССР определены неорганические комплексы некоторых редких элементов (галлия, иттрия, иттербия). Выбор комплексов элементов исходил из гидрогеохимических условий района (рН, Eh, химический состав вод, ионная сила раствора, константы нестойкости и тип месторождений).

3. Галлий в водах исследуемого района одинаково часто встречается в обоих типах месторождений в количестве от 0,006 до 0,2 мг/л. В подземных водах медноколчеданных месторождений доминирующее положение занимает комплекс $[Ga(OH)_2^+]$, в водах полиметаллического месторождения галлий представлен только комплексом $[Ga(OH)_2^+]$. Наблюдается повышение процентного содержания комплекса $[Ga(OH)_2^+]$ в зависимости от ионной силы до величины $\mu=0,08$. При ионной силе больше 0,08—процентное содержание комплекса $[Ga(OH)_2^+]$ резко понижается в водах. Последнее, вероятно, объясняется тем, что при пони-

жении pH увеличивается минерализация вод с последующим убыванием гидроксильной группы. Содержание комплекса $[Ga(OH)^{2+}]$ уменьшается с увеличением ионной силы. С повышением pH увеличивается содержание комплекса $[Ga(OH)_2^+]$, причем при pH=6 этот комплекс превалирует над остальными формами миграции галлия.

4. Иттрий фиксируется в водах обоих типов месторождений и величина его колеблется от 0,01 до 0,44 мг/л. Формы миграции иттрия представлены свободным ионом и его сульфатным комплексом. По частоте встречаемости: $[YSO_4^+] > [Y^{3+}]$. Процентное содержание сульфатного комплекса иттрия не зависит от величины водородного показателя, тогда как с увеличением ионной силы повышается его процентное содержание.

5. Содержание иттербия в описываемых водах колеблется от 0,003 до 0,05 мг/л. Иттербий в подземных водах находится в виде свободных ионов и сульфатного комплекса. Однако превалирующей формой миграции (от 61,3 до 80,7%), независимо от типа вод и типа месторождений, является сульфатный комплекс иттербия.

6. Наиболее активными миграционными способностями в описываемых водах обладают комплексы галлия, иттрия (в обоих типах месторождений) и иттербия в подземных водах Ахтальского полиметаллического месторождения. Характер поведения указанных редких элементов (галлия, иттрия и иттербия) в подземных водах Алавердской группы месторождений дает нам основание рекомендовать их изучение при гидрогеохимических исследованиях, являющихся составной частью геолого-поисковых работ.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 14.IV.1971.

Տ. Ն. ԿՅՈՒՐԵՂՅԱՆ

ԱՎԱՎԵՐԳՈՒ ԶԱՆՔԱՅԻՆ ՇՐՋԱՆԻ ՍՏՈՐԵՐԿՐՅԱ ՋՐԵՐՈՒՄ ԶԱԶՎԱԳՅՈՒՏ
ՏԱՐՐԵՐԻ ՎԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԶԱՐՅԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հիմնվելով մի շարք հետազոտողների փորձի վրա ՀՍՍՀ-ի սուլֆիդային հանքավայրերի ջրերում առաջին անգամ որոշվել են Ga, Y, Yb անօրգանական կոմպլեքսները թերմոդինամիկական հաշվարկների միջոցով: Կոմպլեքսների ընտրության նպատակահարմարությունը հիմնված է շրջանի հիդրոգեոքիմիական պայմանների վրա (pH, Eh, ջրերի քիմիական բաղադրությունը, իոնային ուժը, և հանքավայրերի բնույթը):

Նշված տարրերի միգրացիայի ձևերն ունեն գործնական մեծ նշանակություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бродская Н. И. Концентрирование широкого круга микрокомпонентов из природных вод на смешанном сорбенте с последующим спектральным определением. ВИТР Обмен опытом, в. 55, 1962.
2. Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрогеохимические материалы, т. 35, 1963.
3. Кюрегян Т. Н., Аракелян Г. Б. Некоторые особенности форм миграции меди в рудничных водах Алавердской группы месторождений. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 5, 1969.
4. Кюрегян Т. Н., Аракелян Г. Б. Применение различных спектрохимических методов анализа при определении металлов в рудничных водах Шамлугского медноколчеданного месторождения. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 2, 1969.
5. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. «Недра», М., 1965.
6. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Щека З. А., Давиденко Н. А., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Изд. АН УССР, К., 1966.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1959.