

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**REFRAKTER CEVHERLERDEN SİYANÜR LİÇİ İLE ALTIN VE GÜMÜŞ  
KAZANIMINDA ALKALİ ÖN İŞLEMLERİN UYGULANMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Maden Yük. Müh. Oktay CELEP**

**MAYIS 2011  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**REFRAKTER CEVHERLERDEN SİYANÜR LİÇİ İLE ALTIN VE GÜMÜŞ  
KAZANIMINDA ALKALİ ÖN İŞLEMLERİN UYGULANMASI**

**Maden Yük. Müh. Oktay CELEP**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29.04.2011**

**Tezin Savunma Tarihi : 30.05.2011**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim ALP**

**Trabzon 2011**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında**  
**Oktaç CELEP Tarafından Hazırlanan**

**REFRAKTER CEVHERLERDEN SİYANÜR LİÇİ İLE ALTIN VE GÜMÜŞ**  
**KAZANIMINDA ALKALİ ÖN İŞLEMLERİN UYGULANMASI**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 03 / 05 / 2011 gün ve 1403/5 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30 / 05 / 2011 tarihinde yapılan sınavda

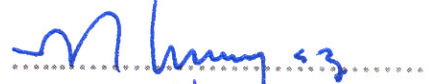
**DOKTORA TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

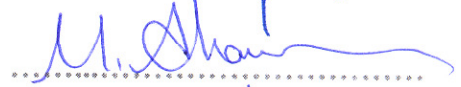
**Başkan : Prof. Dr. Fatma ARSLAN**



**Üye : Prof. Dr. Necati TÜYSÜZ**



**Üye : Prof. Dr. Miğraç AKÇAY**



**Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP**



**Üye : Doç. Dr. Hacı DEVECİ**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarında bana her türlü olanağı sağlayan, akademik açıdan yol gösteren ve bu tezi yapmama imkân veren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. İbrahim ALP'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında tecrübelerinden faydalandığım ve tezin şekillenmesine yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hacı DEVECİ, Prof. Dr. Miğraç AKÇAY ve Prof. Dr. Peter BALÁŽ'a, kimyasal analizlerin yapılmasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Doç. Dr. Celal DURAN'a, cevher mikroskopisi incelemelerinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Dr. Mithat VICIL'a, ince öğütme deneylerinin tasarlanmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Nevzat ASLAN'a, EPMA analizlerinin yapılmasında yardımcı olan "CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories" den Sayın Prof. Dr. Doğan PAKTUNÇ ve Dr. Yves THIBAUT'e, Doç. Dr. İbrahim UYSAL'a, XRD ve SEM-EDS analizlerinin yapılmasında yardımcı olan M.T.A. Mineraloji-Petrografi Araştırmaları Birimi'nden Sayın Gökçe GÜRTEKİN ve Okan ZİMİTOĞLU'na ve K.T.Ü. Metalurji Bölümü'nden Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e, karıştırılmalı değirmenin tasarımında ve imalatında yardımcı olan Çolakoğlu A.Ş.'den Makine Müh. A.Aykut YAZICI'ya, tez çalışmalarında kullanılan cevher numunelerinin sağlanmasında gösterdikleri ilgiden dolayı Yeni Anadolu Mineral Madencilik San. ve Ticaret Şirketi'nden Sayın Firuz ALİZADE'ye, Gürçelik Madencilik Şirketi'nden Sayın Osman ÇELİK'e ve MTA'dan Jeoloji Müh. Hüseyin YILMAZ'a, ayrıca araştırma görevlisi arkadaşlarım Ersin Y. YAZICI ve A. Deniz BAŞ'a çok teşekkür ederim.

K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na mali desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca varlıklarıyla ve sevgileriyle bana güç veren eşim Hümeyra CELEP ve oğlum Erva Doğaç CELEP'e şükranlarımı sunarım.

Oktay CELEP  
Trabzon, 2011



## TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. İbrahim ALP’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

29/04/2011



Oktay CELEP

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	IV
TEZ BEYANNAMESİ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÖZET.....	IX
SUMMARY .....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....	XV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Altın ve Gümüşün Genel Özellikleri .....	2
1.3. Altın ve Gümüş Cevherlerinin Mineralojisi ve Yataklanma Şekilleri .....	3
1.4. Altın - Gümüş Rezerv, Üretim ve Tüketim Durumu .....	7
1.5. Altın Cevherlerinin Değerlendirilmesi.....	12
1.5.1. Siyanür Liçi.....	16
1.5.2. Siyanüre Alternatif Reaktifler .....	22
1.6. Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanan Ön İşlemler .....	26
1.6.1. Kavurma.....	27
1.6.2. Basınç Oksidasyonu .....	30
1.6.3. Biyooksidasyon .....	31
1.6.4. Kimyasal Oksidasyon .....	33
1.6.5. İnce Öğütme ve Mekanik Aktivasyon.....	35
1.6.6. Alkali Sülfür Liçi .....	41
1.6.7. Alkali Liçi .....	53
1.7. Refrakter Cevherlerin Karakterizasyonunda Uygulanan Yöntemler .....	56
1.7.1. Cevher Mikroskobisi.....	57
1.7.2. Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç.....	58
1.7.3. Mikro Analitik Teknikler .....	59
1.8. Ordu-Akoluk Au-Ag Cevheri .....	61
1.9. Çalışmanın Gerekçesi ve Amacı .....	63

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	65
2.1.	Örnek Alma ve Hazırlama İşlemleri.....	65
2.2.	Kimyasal Analizler.....	65
2.3.	Mineralojik Analiz.....	65
2.3.1.	Cevher Mikroskobisi İncelemeleri.....	65
2.3.2.	SEM-EDS ve EPMA Analizleri.....	67
2.4.	Öğütme İşlemleri.....	69
2.5.	Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç Deneyleri.....	70
2.6.	Siyanür Liç Deneyleri.....	72
2.7.	Kavurma Deneyleri.....	74
2.8.	Alkali Sülfür Bozundurma Liç Deneyleri.....	74
2.9.	Alkali Bozundurma Liç Deneyleri.....	76
2.10.	Analiz Yöntemleri.....	77
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	78
3.1.	Kimyasal ve X-ışını Difraksiyonu Analizleri.....	78
3.2.	Cevher Mineralojisi.....	80
3.2.1.	Cevher Mikroskobisi İncelemeleri.....	81
3.2.2.	Elektron Mikroskop ve Enerji Saçınımlı X-ışınları Mikro Analizi.....	84
3.2.3.	X-ışını Haritalama Analizleri (BSE & X-ray haritalama).....	86
3.2.4.	EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) Analizleri.....	89
3.3.	Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç Testleri.....	94
3.4.	Siyanür Liç Deneyleri.....	97
3.4.1.	İnce Öğütmenin Etkisi.....	97
3.4.2.	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> İlavesinin Etkisi.....	101
3.5.	Kavurmanın Etkisi.....	102
3.6.	Alkali Sülfür Bozundurma.....	105
3.6.1.	Na <sub>2</sub> S ve NaOH Konsantrasyonlarının Etkisi.....	105
3.6.2.	Sıcaklığın Etkisi.....	109
3.6.3.	Tane Boyutunun Etkisi.....	111
3.6.4.	Na <sub>2</sub> S Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi.....	113
3.7.	NaOH Alkali Bozundurma.....	118
3.7.1.	NaOH Konsantrasyonunun Etkisi.....	118
3.7.2.	Sıcaklığın Etkisi.....	120

3.7.3. Tane Boyutunun Etkisi.....	121
3.7.4. NaOH Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi.....	123
3.8. KOH Alkali Bozundurma .....	126
3.8.1. KOH Konsantrasyonunun Etkisi.....	126
3.8.2. Sıcaklığın Etkisi .....	128
3.8.3. Tane Boyutunun Etkisi.....	128
3.8.4. KOH Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi .....	130
3.9. Kireç Ön İşleminin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi.....	133
3.10. Alkali ve Alkali Sülfür Ön İşlemlerinin Değerlendirilmesi.....	134
4. SONUÇLAR.....	137
5. ÖNERİLER.....	138
6. KAYNAKLAR .....	139
7. EKLER.....	158
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

REFRAKTER CEVHERLERDEN SİYANÜR LİÇİ İLE ALTIN VE GÜMÜŞ  
KAZANIMINDA ALKALİ ÖN İŞLEMLERİN UYGULANMASI

Oktay CELEP

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim ALP  
2011, 157 Sayfa, 7 Sayfa Ek

Mineralojik incelemeler ve ön kazanım çalışmaları, Akoluk (Ordu) altın ve gümüş içeren antimonlu cevherin refrakter özelliğe sahip olduğunu, siyanür liçiyle yüksek altın ve gümüş kazanımlarına ulaşmak için alkali ve alkali sülfür liçi ön işlemlerinin uygulanabileceğini ortaya koymuştur. Ön işlemlerde, reaktif konsantrasyonu, sıcaklık ve liç süresinin artması ve tane boyutunun azalmasıyla antimon çözünmesi artmaktadır. Antimon çözünmesinin artışına bağlı olarak siyanür liçlerinde altın ve gümüş verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Alkali sülfür liçinde (4 mol/L Na<sub>2</sub>S ve 4 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm) antimonun %95,1'inin uzaklaştırılması ile siyanür liçinde %82,6 Au ve %90,2 Ag kazanımları gerçekleşmiştir. %70,1 antimon uzaklaştırılmasının gerçekleştiği NaOH alkali bozundurması sonrasında (5 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm) siyanür liçinde %82,2 Au ve %80,6 Ag kazanımları gerçekleşmiştir. KOH alkali bozundurmasıyla (5 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm) %85,5 antimon uzaklaştırılması sonrasında siyanür liçinde %82,4 Au ve %86,1 Ag kazanımları elde edilmiştir. Cevherden doğrudan siyanür liçiyle ≤%49 Au ve ≤%24 Ag kazanım verimleriyle kıyaslandığında, ön işlem sonrasındaki siyanür liçinde altın veriminin %82, gümüş veriminin ise %90'a kadar arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, altın ve gümüş içeren zinkenit ve andorit gibi antimonlu minerallerin bozundurulmasında, alkali sülfür ya da NaOH ve KOH alkali liçlerinin etkili olduğu ve bu yapılara bağlı olarak bulunan altın ve gümüşün siyanürle kazanımında bu proseslerin ön işlem olarak başarılı bir şekilde uygulanabileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Refrakter altın-gümüş cevheri, antimon, kavurma, ince öğütme, alkali sülfür, alkali, liç, siyanür, altın ve gümüş kazanımı

PhD. Thesis

SUMMARY

APPLICATION OF ALKALINE PRETREATMENTS FOR GOLD AND SILVER  
RECOVERY FROM REFRACTORY ORES

Oktay CELEP

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Mining Engineering Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim ALP  
2011, 157 Pages, 7 Pages Appendix

Mineralogical examinations and previous recovery studies showed that Akoluk (Ordu) antimony ore containing gold and silver had refractory properties and alkaline/alkaline sulfide pretreatments can be applied to achieve high gold and silver recoveries during cyanidation. In pretreatment experiments, the antimony dissolution was improved with the increase in reagent concentration, temperature, leaching time and the decrease in particle size. Correspondingly, Au and Ag recoveries increased in cyanide leaching after the decomposition. 82.6% Au and 90.2% Ag recoveries were obtained in cyanide leaching after removal of antimony (95.1%) by alkaline sulfide leaching (4 mol/L Na<sub>2</sub>S and 4 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm). 82.2% Au and 80.6% Ag recoveries were obtained in cyanide leaching after removal of antimony (70.1%) by NaOH alkaline leaching (5 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm). 82.4% Au and 86.1% Ag recoveries were obtained in cyanide leaching after removal of antimony (85.5%) by KOH alkaline leaching (5 mol/L KOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm). Compared with low gold and silver recoveries (≤49% Au and ≤24% Ag) in direct cyanidation from ore, gold and silver recoveries were improved with a significant amount of 82% Au and 90% Ag during cyanidation after pretreatment. As a result, it was determined that alkaline or NaOH and KOH alkaline leaching were effective on decomposition of antimony minerals such as zinkenite and andorite containing gold and silver. These processes can be effectively applied as pre-treatments for gold and silver recovery prior to cyanidation.

**Key Words:** Refractory gold-silver ore, antimony, roasting, ultrafine grinding, alkaline sulfide, alkaline, leach, cyanide, gold and silver recovery

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Türkiye'nin önemli altın yataklarının dağılımı .....	8
Şekil 1.2. Yıllara göre dünya altın ve gümüş üretimi .....	10
Şekil 1.3. Yıllara göre ortalama altın ve gümüş fiyatlarının değişimi.....	12
Şekil 1.4. Dünya'da altın üretiminde kullanılan yöntemler ve kullanım oranları .....	13
Şekil 1.5. Refrakter altın cevherlerine yöntemler ve kullanım oranları .....	13
Şekil 1.6. Altın-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı.....	17
Şekil 1.7. Siyanürle altın çözünmesinde oluşan katı-sıvı reaksiyon diyagramı.....	18
Şekil 1.8. HCN <sup>-</sup> ve CN <sup>-</sup> iyonlarının pH'a bağlı olarak oranlarının değişimi.....	19
Şekil 1.9. Refrakter altın cevherlerine uygulanan ön işlemler .....	27
Şekil 1.10. Albion prosesi akım şeması.....	39
Şekil 1.11. pH'a bağlı olarak suda H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> ve S <sup>-2</sup> konsantrasyonlarının değişimi.....	43
Şekil 1.12. a) 25°C'de ve b) 105°C'de S-H <sub>2</sub> O sisteminin Eh-pH diyagramı .....	44
Şekil 1.13. Sb-Na-S-H <sub>2</sub> O sisteminin Eh-pH diyagramı .....	46
Şekil 1.14. Sunshine (ABD) antimon tesisinin akım şeması.....	52
Şekil 1.15. Arsenopiritik altın cevherleri için alkali basınç liçinin akım şeması .....	53
Şekil 1.16. Akoluk cevherinin yer bulduru haritası.....	62
Şekil 2.1. Deneysel çalışmaların akım şeması.....	66
Şekil 2.2. Örnek hazırlama işlemleri akım şeması .....	67
Şekil 2.3. JEOL JXA 8900 marka elektron prob X-ray mikro analizörün görünümü.....	68
Şekil 2.4. Karıştırılmalı değirmenin a) kesit ve b) genel görünümü .....	69
Şekil 2.5. Tanımlayıcı liç deneyleri akım şeması.....	71
Şekil 2.6. Karıştırılmalı liç deney düzeneği.....	72
Şekil 2.7. Siyanür liç deney düzeneği ve akım şeması.....	73
Şekil 2.8. Alkali sülfür liç deney düzeneği ve akım şeması.....	75
Şekil 3.1. Cevher numunesinin X-ışını difraksiyonu .....	79
Şekil 3.2. Akoluk cevherinde bulunan cevher mineralleri .....	82
Şekil 3.3. Akoluk cevherinde bulunan serbest altın taneleri .....	82
Şekil 3.4. Cevherde altın ve gümüşün bulunuşu ve diğer minerallerle ilişkisi. ....	83
Şekil 3.5. Framboidal piritlerle ilişkili bulunan altın taneleri.....	84
Şekil 3.6. Cevherde altın ve gümüş minerallerinin BSE (Back-Scattered Electron) görüntüleri ve SEM-EDS analiz noktaları .....	85

Şekil 3.7.	Ag-Sb-Cu içeren framboidal piritin SEM-BSE (Back-Scattered Electron) görüntüsü (a) ve X-ray harita analizleri (b.c.d.e.f) .....	87
Şekil 3.8.	Ag-Sb içeren framboidal piritin SEM-BSE (Back-Scattered Electron) görüntüsü (a) ve X-ray harita analizleri (b.c.d.e) .....	88
Şekil 3.9.	Andorit ( $PbAgSb_3S_6$ ) ve altın tanelerinin EPMA analiz noktaları.....	90
Şekil 3.10.	Framboidal piritler ve altın tanesinin EPMA analiz noktaları .....	90
Şekil 3.11.	Framboidal piritler ve altın tanesinin EPMA analiz noktaları .....	91
Şekil 3.12.	Zinkenit ve sfalerit minerallerinin EPMA analiz noktaları .....	91
Şekil 3.13.	Zinkenitler ile ilişkili framboidal piritlerin (a) ve bu piritlerin halkalı zonlarının EPMA analizleri .....	92
Şekil 3.14.	Cevherin tanımlayıcı liç testleri Au kazanımı.....	95
Şekil 3.15.	Cevherin tanımlayıcı liç testleri Ag kazanımı .....	96
Şekil 3.16.	Sülfürlü minerallerin bozunmasıyla bazı elementlerin çözünme verimleri .....	96
Şekil 3.17.	Cevherin çubuklu değirmen öğütmesi tane boyut analizleri .....	97
Şekil 3.18.	Cevherin karıştırmalı değirmen öğütmesi tane boyut analizleri .....	98
Şekil 3.19.	Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au kazanımı.....	99
Şekil 3.20.	Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Ag kazanımı.....	99
Şekil 3.21.	Siyanür liçinde Au kazanımı .....	100
Şekil 3.22.	Siyanür liçinde Ag kazanımı .....	100
Şekil 3.23.	Kurşun nitratın Au ve Ag kazanımı üzerine etkisi .....	101
Şekil 3.24.	Kavurma sıcaklığına göre Au kazanımı .....	103
Şekil 3.25.	Kavurma sıcaklığına göre Ag kazanımı .....	103
Şekil 3.26.	Tane boyutu ve kavurma sonrası su liçinin Au ve Ag kazanımına etkisi .....	104
Şekil 3.27.	Süreye bağlı olarak $Na_2S$ ve $NaOH$ konsantrasyonlarının antimon çözünmesi üzerine etkisi .....	106
Şekil 3.28.	$Na_2S$ ve $NaOH$ konsantrasyonlarının antimon çözünmesine etkisi .....	108
Şekil 3.29.	$Na_2S$ ve $NaOH$ konsantrasyonlarının altın çözünmesine etkisi .....	109
Şekil 3.30.	Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi.....	110
Şekil 3.31.	Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi .....	110
Şekil 3.32.	Sıcaklığın altın çözünmesine etkisi .....	111
Şekil 3.33.	Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi. ....	112
Şekil 3.34.	Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi .....	112
Şekil 3.35.	Tane boyutunun altın çözünmesine etkisi .....	113
Şekil 3.36.	Alkali sülfür liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki .....	114



Şekil 3.37. Alkali sülfür liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki.....	115
Şekil 3.38. Alkali sülfür ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi.....	115
Şekil 3.39. Alkali sülfür ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi .....	116
Şekil 3.40. Alkali sülfür liçinde Na <sub>2</sub> S ve NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak sonrasında siyanür liçlerinde reaktif tüketimi değişimi.....	117
Şekil 3.41. Süreye bağlı olarak NaOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi	119
Şekil 3.42. NaOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi.....	119
Şekil 3.43. Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi.....	120
Şekil 3.44. Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi .....	121
Şekil 3.45. Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi .....	122
Şekil 3.46. Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi .....	122
Şekil 3.47. NaOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki .....	124
Şekil 3.48. NaOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki.....	125
Şekil 3.49. NaOH alkali ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi .....	125
Şekil 3.50. NaOH alkali ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi .....	126
Şekil 3.51. Süreye bağlı olarak KOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi .	127
Şekil 3.52. KOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi .....	127
Şekil 3.53. Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi.....	128
Şekil 3.54. Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi .....	129
Şekil 3.55. Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi .....	129
Şekil 3.56. Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi .....	130
Şekil 3.57. KOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki.....	131
Şekil 3.58. KOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki.....	132
Şekil 3.59. KOH alkali ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi.....	132
Şekil 3.60. KOH alkali ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi .....	133
Şekil 3.61. Alkali ve alkali sülfür liçi sonrası siyanür liçi ile altın-gümüş ve antimon kazanımı akım şeması .....	135
Şekil 7.1. Malvern Mastersizer cihazının genel görünümü.....	158
Şekil 7.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel görünümü.....	163
Şekil 7.3. AAS'de a) Au, Ag, Fe, Cu; b) Sb, Pb, Zn için örnek kalibrasyon eğrileri.....	164

## TABLolar DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1.1. Altın ve gümüşün fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	3
Tablo 1.2. Bilinen en önemli altın ve gümüş mineralleri .....	4
Tablo 1.3. Türkiye’de işletilen ve işletmeye hazır altın yatakları .....	9
Tablo 1.4. Altın liçinde uygulanan potansiyel reaktifler .....	23
Tablo 1.5. Karıştırmalı değirmenler ve üretici şirketleri .....	36
Tablo 1.6. Karıştırmalı değirmenlerin karşılaştırılması .....	36
Tablo 1.7. Ag-Sb-As içeren cevher veya konsantrelerin alkali sülfür liçi uygulamaları ..	41
Tablo 1.8. Altını ve bulunduğu mineral yapılarını tanımlamak için kullanılan teknik ve yöntemler .....	57
Tablo 1.9. Tanımlayıcı (diagnostik) liç prosedüründe bozunacak olan mineraller .....	59
Tablo 1.10. Mikroanaliz amacıyla kullanılan teknikler.....	61
Tablo 2.1. EPMA analizlerinin analitik şartları.....	68
Tablo 2.2. Akoluk cevherinin tanımlayıcı liç parametreleri.....	70
Tablo 2.3. Siyanür liç deney parametreleri.....	73
Tablo 2.4. Alkali sülfür liç deney parametreleri .....	75
Tablo 2.5. Alkali liç deney parametreleri .....	76
Tablo 3.1. Akoluk cevherinin temsili numunesinin kimyasal bileşimi .....	78
Tablo 3.2. Akoluk cevherinin yaklaşık mineralojik bileşimi .....	80
Tablo 3.3. Akoluk temsili numunesinin elek analizi ve boyuta göre Au, Ag içerikleri ....	80
Tablo 3.4. SEM-EDS analizlerinin değerleri (Şekil 3.7’de verilen noktaların) .....	86
Tablo 3.5. EPMA analizleri .....	93
Tablo 3.6. Alkali ve alkali sülfür liçlerinin karşılaştırılması .....	134
Tablo 3.7. Alkali sülfür ön işleminin maliyet analizi.....	139
Tablo 7.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) analiz parametreleri .....	163

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AAS	:	Atomic absorption spectroscopy
AMD	:	Altın Madencileri Derneği
AMS	:	Accelerator mass spectrometry
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
BSE	:	Backscattered electron
CANMET	:	Canada-Mining and Mineral Sciences Laboratories
CIL	:	Carbon in leach
CIP	:	Carbon in pulp
EDS	:	Energy dispersive spectroscopy
EPMA	:	Electron probe micro-analysis
ICP-AES	:	Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy
PIXE	:	Particle induced X-ray emission
QEMSCAN	:	Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy
SEM	:	Scanning electron microscopy
SIMS	:	Secondary ion mass spectrometry
SXRF	:	Synchrotron X-ray fluorescence
USGS	:	United State Geological Survey
WDS	:	Wavelength dispersive spectroscopy
WGC	:	World Gold Council
XRD	:	X-ray diffraction
XRMF	:	X-ray micro-fluorescence
YAMAŞ	:	Yeni Anadolu Mineral Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şirketi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Dünya’da altın madenciliğinde yaşanan olumlu gelişmelere bağlı olarak 1985 yılında Maden Kanunu’nda yapılan değişiklikler sonucunda, yabancı sermayeli şirketlerin katkılarıyla Türkiye’de bu tarihten itibaren önemli miktarda altın rezervleri tespit edilmiştir. Türkiye’nin işletmeye hazır toplam altın rezervi 609 ton’dur. Türkiye, mevcut projelerin işletmeye alınmasıyla öngörülen 60 ton/yıl altın üretimiyle Avrupa’nın en fazla altın üreten ülkesi olabilecektir (Oygür ve Zambak, 2005).

Dünya’da altın ve gümüş cevherlerinin değerlendirilmesinde cevherin tonajına, tenörüne ve mineralojik yapısına bağlı olarak farklı yöntemler uygulanabilmektedir. İri taneli altın içeren cevherler için gravite, amalgamasyon ve aglomerasyon yöntemleri kullanılırken, ince taneli ve düşük tenörlü cevherler için flotasyon ve hidrometalurjik yöntemler kullanılabilir. Siyanürün toksik ve çevreye zararlı olmasına karşın, farklı alternatif reaktiflerin araştırılmasına rağmen cevherlerden altının kazanımında yaygın olarak siyanür kullanılmaktadır.

Gelişen modern teknolojilerle birlikte değerli metallerin kazanımında yöntemleri geleneksel yöntemlerin dışına çıkmaktadır. Refrakter cevher ya da konsantrelerin mineralojik özelliklerine bağlı olarak, sülfür fazını bozundurmaya amacıyla siyanür liçinden önce kavurma (Dunn ve Chamberlain, 1997), biyooksidasyon (Iglesias ve Carranza, 1994), basınç liçi (Gudyanga vd., 1999) ve ince öğütme (Corrans ve Angove, 1991) gibi ön işlemler kullanılmaktadır. Kavurma işleminde oluşan SO<sub>2</sub> gazlarından dolayı çevresel açıdan bu yöntem sakıncalar içermektedir. Basınç oksidasyonu yönteminde yüksek basınç ve sıcaklık gerektiğinden yatırım maliyetleri yüksektir. Biyooksidasyon işleminin ise liç hızı oldukça yavaştır.

Daha çok piritik veya arsenopiritik cevherlerden Au-Ag kazanımı için ön işlemler araştırılmasına karşın, son yıllarda antimonlu cevherden altın ve gümüş kazanımı için alkali sülfür liçi uygulamaları yaygınlaşmıştır. Altın ve gümüş içeren purustit, pirarjirit, tennantit ve tetrahedrit gibi sülfürlü mineraller de düşük metal kazanımlarından ( $\leq 10\%$ ) dolayı refrakter özellik göstermektedirler (Baláz, 2000). Tetrahedrit, stibnit, enarjit ve jamesonit gibi minerallerin sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>S) ve sodyum hidroksit (NaOH) içeren

alkali sülfür çözeltisi ile liçi uygun bir ön işlem olarak uygulanmaktadır (Baláz vd., 1998 ve 2003; Ubaldini vd., 2000; Baláz ve Achimovičová, 2006; Curreli vd., 2009). Alkali sülfür liçinde Sb, As, Sn ve Hg gibi elementlerin çözünmesiyle birlikte yapısı bozunmuş ve sonraki liç aşamasında çözülebilir hale gelmiş ürün oluşmaktadır. Bu ürün daha sonra siyanür veya alternatif reaktiflerle birlikte içerisindeki değerli metalleri kazanmak için liç edilmektedir. Alkali sülfür liçinde çoğu metallerin çözünmemelerinden dolayı diğer elementlerden antimon veya arseniğin çözünmesinde yüksek seçicilik sağlamasından dolayı bu yöntem yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Anderson ve Kryš, 1993).

Bu tez çalışmasında, refrakter özelliğe sahip altın ve gümüş içeren antimonlu cevherin siyanürle değerlendirilmesinde uygulanabilecek ön işlemlerin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar ışığında uygulanan geleneksel ön işlemlerin etkili olmaması nedeniyle, bu tür mineralojik yapıya sahip cevherler için uygulanan alkali ve alkali sülfür liçi araştırılmıştır. Tez kapsamında, konu ile ilgili literatür bilgisi ve yapılmış çalışmalar verildikten sonra, yapılan deneysel çalışmalar, bulgular, tartışma, sonuç ve öneriler bölümleri sırasıyla verilmektedir.

## **1.2. Altın ve Gümüşün Genel Özellikleri**

Altın 'Au' sembolüyle gösterilen yumuşak, parlak sarı renkte metalik olan bir elementdir. Doğada serbest halde bulunabilme, asitlere karşı dayanıklı olma, güzel görünüm ve kolay işlenebilme gibi özelliklere sahiptir. Kararlı bir element olduğundan havadan ve sudan etkilenmediği için paslanmaz ve kararmaz özelliğe sahiptir (Blaber vd., 2010). Genellikle altın için ağırlık birimi troy ons'dur (1 troy ons = 31,1035 gr). Altının kimyada saflığı '%' ile, mücevhercilikte ise 'karat' ya da 'ayar' ile ifade edilmektedir. Altın özellikle kuyumculuk sektöründe mücevher ve sanat eseri yapımında kullanılmaktadır. Yüksek iletkenlik özelliği, kimyasal tepkimelere kolay girmemesi, oksitlenmeye karşı dirençli olması nedeniyle elektronik ve bilgisayar endüstrisinde kullanılmaktadır (MTA, 1993). Altın ayrıca tıpta, ilaç sanayisinde ve diş hekimliğinde de kullanılmaktadır. Alerji yapmaması, kararmaması, Ag-Cu-Pt-Pd ile alaşımlarının mekanik özelliklerinin iyi olması, orta seviyedeki ergime sıcaklığı ve uygun yaşlanma direnci nedeniyle diş hekimliğinde kullanılmaktadır (Yılmaz, 1997). Kızılötesi ışınları iyi yansıttığından, altın filmleri ısı radyasyonunda, kurutma cihazlarında ve büyük binaların ısı yalıtımlı camlarında kullanılmaktadır (Chatterjee, 2007; Corti ve Holliday, 2010).

Değerli bir maden olan gümüş çok eski zamanlardan beri para olarak kullanılmıştır. Saf gümüş kolaylıkla paslanmaz, ancak atmosfere bırakıldığında parlaklığını kaybederek donuklaşır. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Gümüşün en çok kullanıldığı alan gümüş eşya yapımıdır. Gümüşün aşınmaya karşı gösterdiği direnç nedeniyle kimya sanayinde tamamen gümüş veya gümüşle kaplanmış kapların yapımında kullanılır. Gümüş, yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle elektronik sektöründe ve sürtünmeye karşı gösterdiği direnç nedeniyle de uçak motorlarında koruyucu tabaka olarak kullanılır. Gümüş-altın-bakır alaşımları kuyumculuk sektöründe kullanılır. Gümüş tuzlarının ( $\text{AgCl}_2$ ,  $\text{AgBr}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) görüntü tanımlama özelliğinden dolayı fotoğrafçılık sektöründe kullanılmaktadır. Gümüşün çeşitli bileşikleri de tıpta kullanılmaktadır (Chatterjee, 2007). Altın ve gümüşün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1’de verilmektedir.

Tablo 1.1. Altın ve gümüşün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Özellik	Altın	Gümüş
Simge	Au	Ag
Atom ağırlığı, gr/mol	196,9	107,9
Atom numarası	79	47
Mohs sertliği	2,5-3	2,5
Yoğunluk (20°C de), gr/cm <sup>3</sup>	19,3	10,4
Ergime noktası, °C	1064	961
Kaynama noktası, °C	2808	2155
Elektrik direnci (20°C de), $\mu\Omega$ .cm	2,3	1,5

### 1.3. Altın ve Gümüş Cevherlerinin Mineralojisi ve Yataklanma Şekilleri

Yerkabuğunda ortalama olarak 0,004 gr/t değerinde bulunan altın, doğada saf halde nabit altın, gümüş alaşımı (elektrum) halinde veya tellüridler şeklinde bulunmaktadır (Henley, 1975; Petruk, 1989). Altın; pirit, kalkopirit, arsenopirit ve pirotin gibi sülfürlü minerallerin içerisinde serbest ya da çok küçük boyutlu kapanımlar şeklinde yaygın olarak bulunmaktadır (Petruk, 2000). Yerkabuğunu oluşturan kayalar ortalama 0,007 gr/t gümüş içermektedir. Doğada nabit gümüş ve onun Au, Cu, Hg, As ve Sb ile oluşturduğu alaşımlar ile sülfidler, sülfotuzlar, tellürürler ve halojenlerle oluşturduğu bileşikler halinde bulunmaktadır (Harris, 1990). Gümüş, sülfid yataklarının büyük bir bölümünde galen, kalkopirit ve pirit içerisinde birkaç mikrondan birkaç yüz mikrona kadar tane boyutlarında

görülebilir. Kristalizasyon sırasında basınç, sıcaklık ve çözeltinin içeriğine bağlı olarak arsenik, antimon, kurşun, bizmut, kalay ve civa gibi elementlerle birlikte sülfidler ve sülfotuzlar içerisinde yer alabilirler. Gümüş değişen miktarlarda olmak üzere yaklaşık 200 mineral içinde bulunabilmektedir (Gasparrini, 1993). Gümüş cevherleri genellikle çok farklı gümüş minerallerini içerebilmektedirler. En önemli bilinen altın ve gümüş mineralleri Tablo 1.2’de verilmektedir.

Tablo 1.2. Bilinen en önemli altın ve gümüş mineralleri (Gasparrini, 1984 ve 1993; Harris, 1990; Vaughan, 2004).

<b>Mineral</b>	<b>Bileşim</b>	<b>Mineral</b>	<b>Bileşim</b>
Nabit altın	Au	Nabit gümüş	Ag
Gümüştü altın (elektrum)	Au-Ag alaşımı	Arjantit	Ag <sub>2</sub> S
Kustelit	(Au, Ag)	Akantit	Ag <sub>2</sub> S
Bakırlı altın	(Au, Cu)	Hessit	Ag <sub>2</sub> Te
Porpezit	(Au, Pb)	Polibasit	(Ag, Cu, Sb, S)
Paladyumlu altın	(Au, Pd)	Persit	(Ag, Cu, As, S)
İridyumlu altın	(Au, İr)	Stefanit	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>
Platinli altın	(Au, Pt)	Prarjirit	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
Rodit	(Au, Rh)	Prustit	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
Bizmutlu altın	(Au, Bi)	Prostilfinit	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
Altın amalgam	(Au <sub>2</sub> Hg <sub>3</sub> )	Smithit	AgAsS <sub>2</sub>
Maldonit	Au <sub>2</sub> Bi	Andorit	PbAgSb <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
Auroküpřit	Au <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	Arjentopirit	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Paladyum-bakırlı altın	(Cu, Pd) <sub>3</sub> Au <sub>2</sub>	Sternberjit	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Fischesserite	Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>	Empressit	AgTe
Aurostibit	AuSb <sub>2</sub>	Stuetzit	Ag <sub>5-x</sub> Te <sub>3</sub>
Uytenbogaardtite	Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub>	Ksantokonit	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
Auzobizmutinit	(Au, Bi, Ag) <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	Trekmanit	AgAsS <sub>2</sub>
Kalaverit	AuTe <sub>2</sub>	Mayerjirit	AgSbS <sub>2</sub>
Krenerit	(Au, Ag)Te <sub>2</sub>	Matilgit	AgBiS <sub>2</sub>
Montbrayit	(Au, Ag) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Arjirodit	Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>
Petzit	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub>	Kenfieldit	Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub>
Muthmannite	(Au, Ag)Te	Tetrahedrit	(Cu, Fe, Ag)(Sb, As, S)
Silvanit	(Au, Ag)Te <sub>4</sub>	Ramdorit	Pb <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>
Kostovite	AuCuTe <sub>4</sub>	Samsonit	Ag <sub>4</sub> MnSb <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Nagyagite	Pb <sub>5</sub> Au(Te, Sb) <sub>4</sub> S <sub>5-8</sub>	Pavonit	AgBiS <sub>5</sub>

Altın yatakları farklı jeolojik ortamlarda ve farklı kayaç tipleri içerisinde oluşmaktadır. En genel anlamda altın yatakları şu şekilde gruplandırılabilir (Oygür, 1996).

- Makaslama zonlarında yer alan yüksek sıcaklıkta oluşmuş (mezotermal) altınlı kuvars damarları
- Jeotermal sistemler ile ilişkili düşük sıcaklıkta oluşmuş (epitermal) altın yatakları
- Bünyesinde altında bulunduran magmatik aktivite ile doğrudan ilişkili masif sülfid, porfiri bakır ve skarn tipi yataklar
- Bu birincil cevherleşmelerden doğal olayların etkisiyle oluşmuş plaser altın yatakları

Türkiye'deki altın yatakları, yatağın kökenine, bulunuş şekline göre ve morfolojik olarak sınıflandırılmaktadır. Buna göre altın yatakları, altın içeren masif sülfid yatakları, epitermal altın yatakları, altın içeren porfiri bakır yatakları, altın içeren skarn yatakları, ultramafik kayalarla ilişkili altın yatakları (altın içeren listvenitler) ve plaser yatakları olmak üzere altı gruba ayrılmaktadır (Temur, 2001; Yiğit, 2006).

Volkanik kökenli masif sülfid yatakları, yüksek oranlarda pirit ve kuvars; cevher mineralleri olarak da kalkopirit, sfalerit ve galen içerebilirler (Erlar, 1993; Petruk, 2000). Türkiye'de bilinen altın içeren masif sülfid yatakları; Etibakır Anayatak (Mihrapdağ, Maden, Elazığ) ile Aşıköy (Sakibaba, Küre, Kastamonu) yataklarıdır. Cerattepe (Artvin), Cominco A.Ş. tarafından bulunan ve masif sülfid yatağının oksitlenmiş demir şapkası biçimindeki yatak şeklidir (Oygür, 1996). Kayabaşı (Yomra, Trabzon) ve Akarşen (Borçka, Artvin) yöresinde de bu türden yataklar bulunmaktadır.

Epitermal yataklar sıcak su kaynaklarına bağlı olarak yüzeye yakın ortamlarda düşük sıcaklıklarda (50-200°C) ve düşük basınçlarda damar, stokwork ve saçınımlar halinde oluşan yataklardır (Kırıköğlü, 1990; Erlar, 1993). Bu yataklar, fay zonlarında veya volkanik çöküntü alanlarında, jeotermal etkiler sonucunda alterasyona uğramış ve/veya parçalanmış (breşleşmiş) kayalar ve çevredeki geçirimli kayalar veya silisli çökeltiler içinde kuvars damarları, ağsı damarcıklar veya saçınımlar şeklinde bulunurlar (Erlar, 1993). Türkiye'de bilinen önemli altın içeren kuvarslı damarlar, Batı Anadolu'da Madendağ (Kirazlı, Çanakkale), Küçükdere (Havran, Balıkesir), Ovacık (Bergama, İzmir), Arapdağ (Karşıyaka, İzmir), Tire (İzmir); Orta Anadolu'da Bolkadağı (Niğde); Kuzeydoğu Anadolu'da Bulancak (Giresun), Mastra (Gümüşhane); Akdeniz Bölgesi'nde Kiseciköy (Hatay) ve Doğu Anadolu'da Nazaruşağı (Elazığ) yörelerinde bulunmaktadır (Oygür, 1996). Emirli'de (Ödemiş, İzmir) Etibank tarafından işletilen antimuan yatağındaki kuvars damarları düzensiz olarak 4 gr/ton'a kadar miktarlarda altın içermektedir (Akçay vd., 2006).



Porfiri bakır yatakları, düşük bakır tenörlü olup cevher üretimi genellikle açık işletme olarak yapılmakta ve flotasyon yöntemiyle bakır konsantresi elde edilmektedir (Petruk, 2000). Bu yataklardan üretilen cevherden de altın yan ürün olarak bakırın elektrolizi sonrasında elde edilmektedir. Türkiye'deki bilinen porfiri bakır yatakları düşük bakır tenörlü olduklarından günümüz koşullarında ekonomik değildirlir. Bu tür yatakların en önemlileri Ulutaş (İspir, Erzurum) ve Güzelyayla'da (Maçka, Trabzon) bulunmaktadır.

Skarnlar, plütonik kayalarla kireçtaşı veya dolomit gibi karbonatlı kayaların dokanaklarındaki başkalaşım kuşaklarında bulunurlar. Bakırca zengin olan bazı yataklarda altın üretilebilir düzeye ulaşmaktadır. Yurdumuzda bilinen altın içeren skarn yatağı Altınoluk'da (Balıkesir) bulunmaktadır (MTA, 1993).

Bulunması en kolay ve aranması en ucuz olan yatak plaser tipi yataklardır. Altın dağılımı oldukça düzensiz olan bu tip yataklar kumlar ve çakıllar içinde, genellikle akarsu havzalarında bulunan altın yataklarıdır. Sart (Salihli) bölgesinde ırmaklardaki kumlarda ince taneli altına rastlanılmıştır (MTA, 1993). Altından başka ağır minerallerden, manyetit, rutil, zirkon ve çok az da kalaya rastlanılmaktadır.

Listvenitler, mineral taşıyan sıcak suların (hidrotermal çözeltilerin) etkisi ile değişikliğe uğramış (karbonatlaşmış ve silisleşmiş) ultramafik kayalardır. Türkiye'de yaygın olarak bulunan ofiyolitik ultrabazik masiflerde listvenitleşmiş zonlar, altın aramaları için yeni bir hedef oluşturmaktadır. Bu tür kayalar civa, arsenik, kobalt, nikel ve altın cevherleşmeleri içermektedir. Altın 10-50 µm boyutlarında ince taneler halinde ve düzensiz dağılım gösterecek şekilde bulunmaktadır. Altın miktarı bazı kesimlerde (piritli zonlarda, kobalt cevherleşmeleri çevresinde ve piritli veya arsenopiritli kuvars damarlarında) ekonomik olabilecek değerlere (1-10 gr/ton Au) ulaşabilmektedir. Türkiye'de bilinen listvenitlerle ilişkili oluşumlar; Batı Anadolu'da Örencik (Dağardı, Kütahya), Orta Anadolu'da Karakaya (Sivrihisar, Eskişehir), Doğu Anadolu'da Narman (Erzurum), Kağızman (Kars) yörelerinde bulunmaktadır (Yiğit, 2006).

Doğada 200'den fazla mineral içerisinde bulunabilen gümüş, oluşum açısından altın ile karşılaştırıldığında çok daha karmaşıktır. Yaygın olarak altın yatakları içerisinde gözlenen saçınımlı gümüş yatakları, mineral kompozisyonuna bağlı olarak içeriği ve mineral çeşitliği yönünden farklılıklar gösterir. Dünya'da bilinen gümüş yatakları, oluşum şekli, içerdikleri gümüş mineralleri ve beraberindeki mineraller göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadır (Gasparrini, 1984). Paterson (1990) tarafından ekonomiklik göz önüne alınarak yapılan sınıflandırmaya göre gümüş yataklarını kordilleran damar tipi;

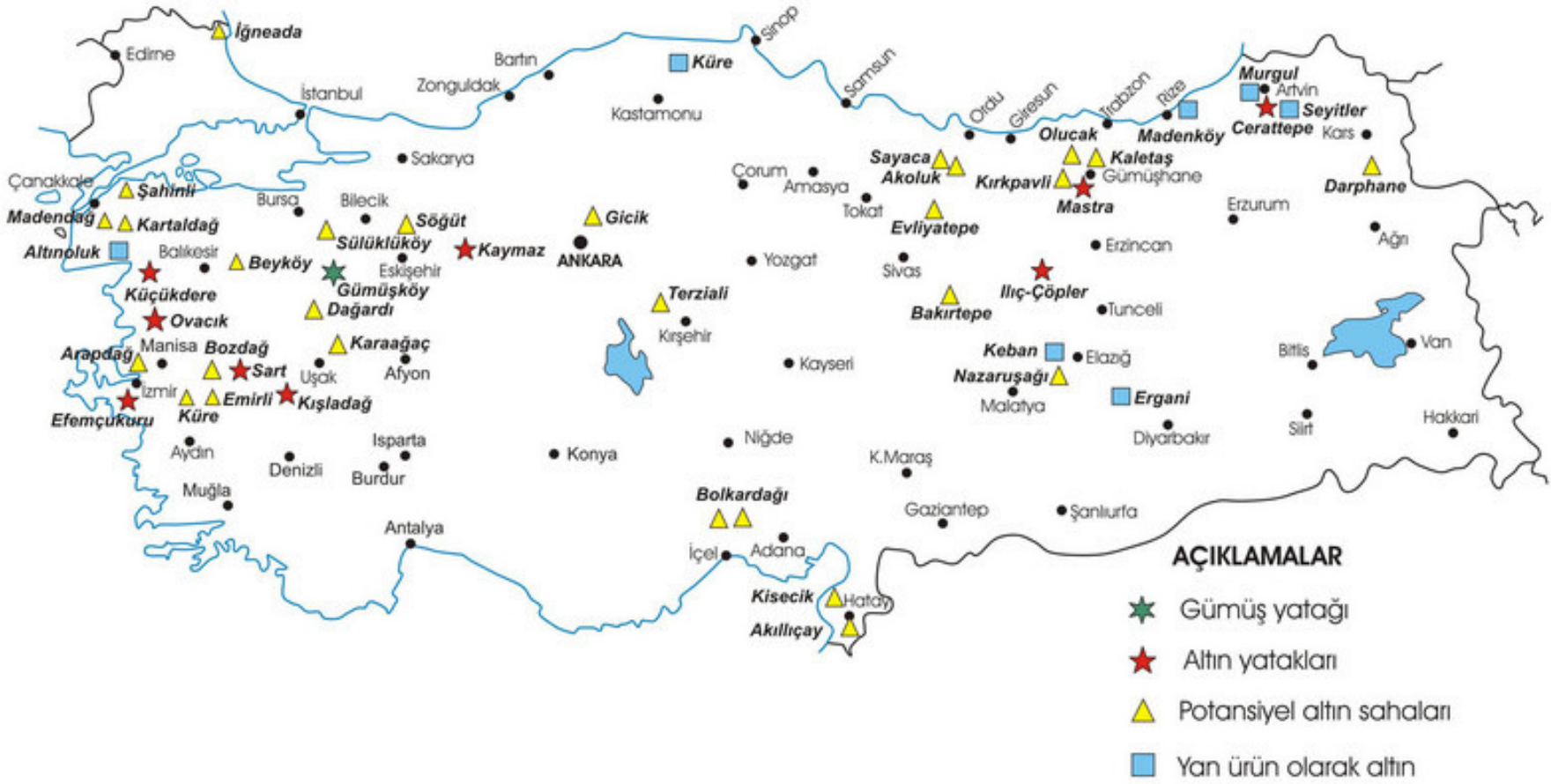
gümüş, kobalt, nikel, arsenik damarları; sedimenter bakır, gümüş, kobalt yatakları ve epitermal gümüş-altın yatakları şeklinde adlandırılmaktadır.

Gümüş, hidrotermal çözeltilerde sülfatlı ve klorlu bileşikler halinde çözünmekte ve taşınmaktadır. Mezotermal ve özellikle epitermal evrede kayaçların içerisinde saçınımlı olarak veya diğer metallerle birlikte yatak oluşturmaktadır. Hidrotermal gümüş yatakları genellikle andezitik ve dasitik bileşimli volkanik kayaçlarla, nadir olarak da granitoyitik bileşimli derinlik kayaçlarıyla ilişkili olarak ortaya çıkmaktadır. Derinlik kayaçlarına bağlı gümüş yatakları ise damar, ağsal damar veya kontakt-metazomatik cevherleşmeler şeklindedir. Diğer metallerden bağımsız gümüş cevherleşmelerine pek rastlanılmamaktadır. Gümüş, esas olarak Au, Cu, Zn, U, Sb, Hg ve Pb yataklarında cevherin yan ürünü olarak kazanılmaktadır. Dolayısıyla gümüş yataklarının oluşumu Au, Sb, Hg ve Pb yataklarının oluşumuyla ilişkilidirler. Türkiye'deki Cu ve Zn-Pb yataklarından büyük bir kısmında Ag tenörü yüksek olup, yan ürün olarak kazanılabilir durumdadır. Arapdağı (İzmir) yöresindeki kuvars damarlarına bağlı altın yataklarında da gümüş bulunmaktadır (Temur, 2001).

#### **1.4. Altın - Gümüş Rezerv, Üretim ve Tüketim Durumu**

Dünya'da belirlenmiş/bilinen yüz bin kadar altın yatağı bulunmaktadır. Bu yatakların en önemlileri Kuzey Amerika, Avrupa ve Avustralya'da görülen makaslama zonlarındaki mezotermal kuvars damarlarında yer almaktadır (Oygür, 1995). 2010 yılı dünya işletilebilir altın rezervleri toplamı yaklaşık 51.000 ton ve gümüş rezervleri toplamı ise 512.000 ton olduğu belirtilmektedir (U.S. Geological Survey-USGS, 2010).

Dünya'da altın madenciliği daha çok epitermal, porfiri ve listvenit (ultramafik) tipi yataklardan yapılmaktadır. Türkiye'de Batı Anadolu Bölgesi epitermal cevherleşmeler içeren jeotermal sistemler açısından zengin olup, bu bölgede epitermal altın rezervlerinin göstergesi olarak bilinen Sb-As-Hg cevherleri yaygındır (Akçay vd., 2006). Doğu Karadeniz Bölgesi'nde altın yatakları açısından önemli olan masif sülfid ve porfiri yatakları bulunmaktadır (Tüysüz vd., 1994 ve 1995; Tüysüz ve Akçay, 2000). Orta ve Doğu Anadolu'da listvenitlerle ilgili ofiyolitler geniş alan kaplamaktadır (Oygür, 1995). Bu jeolojik bulgular Türkiye'nin yüksek altın rezervlerine sahip olduğu konusunda önemli göstergeleri oluşturmaktadır. Türkiye'nin önemli altın yatakları Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1. Türkiye'nin önemli altın yataklarının dağılımı (MTA, 2010).

Türkiye’deki mevcut altın yataklarının potansiyelinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda, Türkiye’nin altın potansiyelinin 6.500 tona kadar çıkabileceği öngörülmektedir (Oygür ve Zambak, 2005). Türkiye’nin bilinen ve envanteri yapılmış toplam görünür altın rezervi 609 ton ve işletmeye hazır olan yatakların toplamı ise yaklaşık 450 ton’dur. Bu yatlardan Bergama (Ovacık, İzmir), Eşme (Kışladağ, Uşak), Havran (Küçükdere, Balıkesir), Salihli (Sart, Manisa) ve Mastra (Gümüşhane) altın madenleri işletilmektedir. Türkiye’de işletilen ve fizibilite çalışmaları devam eden altın yatakları Tablo 1.3’de verilmektedir. Türkiye mevcut projelerin işletmeye alınmasıyla öngörülen 60 ton/yıl altın üretimiyle Avrupa’nın en fazla altın üreten ülkesi olabilecektir.

Tablo 1.3. Türkiye’de işletilen ve işletmeye hazır altın yatakları (Oygür, 1995; Arslan vd., 2005; Yiğit, 2006, AMD, 2011).

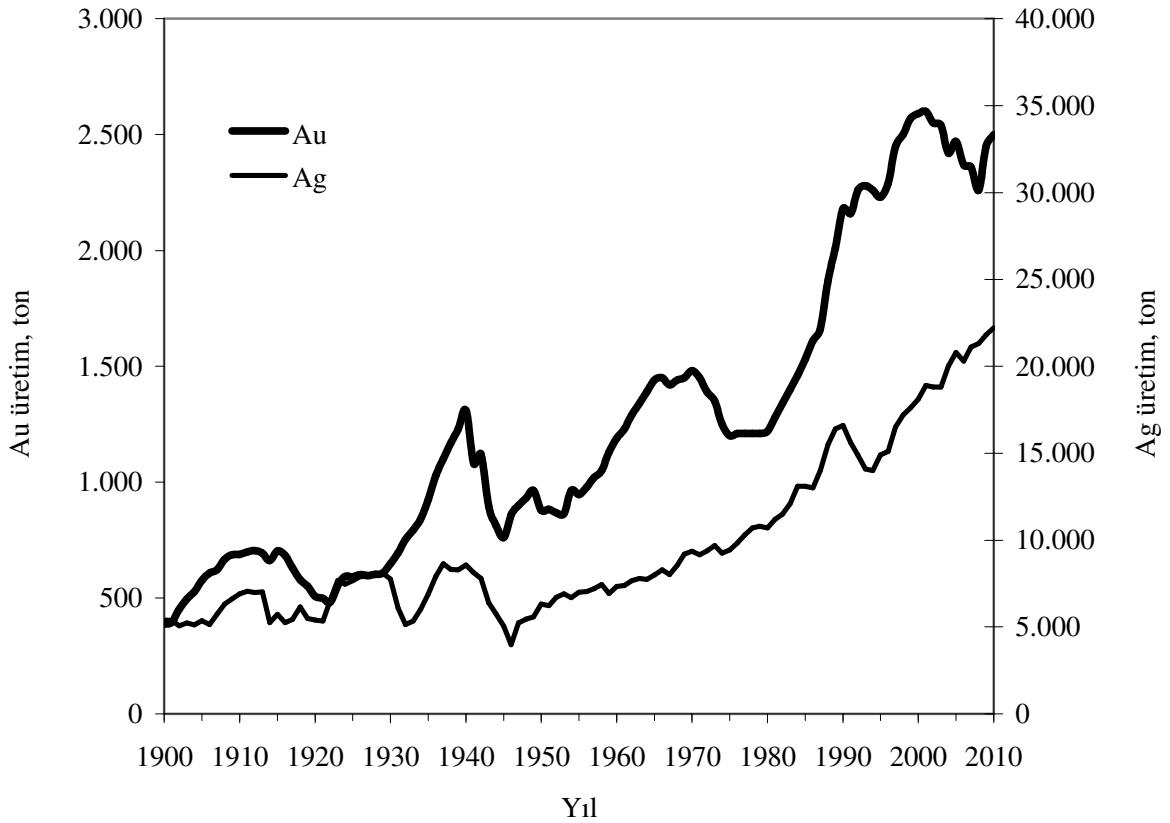
Yatak	Tenör (gr/t)		Rezerv (milyon ton)	Metal (ton)		Cevher Tipi	Şirket Adı
	Au	Ag		Au	Ag		
İzmir-Bergama-Ovacık	9	11	2,8	26,8	30,8	Epitermal	Koza Altın İşletmeleri
Gümüşhane-Mescitli-Mastra	12,1	5,5	1,4	17,3	7,8	Epitermal	Koza Altın İşletmeleri
Balıkesir-Havran-Küçükdere	5	11,8	1,5	7,5	17,7	Epitermal	Koza Altın İşletmeleri
Eskişehir-Sivrihisar-Kaymaz	7,9	6,4	0,81	6,5	5,2	Lisvenit/Epitermal	Koza Altın İşletmeleri
Uşak-Eşme-Kışladağ	1,2	0,9	153	188,2	137,7	Epitermal	Tüprağ Metal Maden.
İzmir-Seferihisar-Efemçukuru	12,6	-	2,5	32	-	Skarn	Tüprağ Metal Maden.
Manisa-Salihli-Sart				10		Plaser	Pomza Export
Erzincan-İliç-Çöpler	-	-	-	131	-	Epitermal	Alacer Gold

Türkiye’de gümüş üretimi 1987 yılında üretime geçen 100.Yıl Kütahya Gümüş İşletmesi’nde gerçekleşmektedir. Yılda 1 milyon ton cevher işletilerek ortalama 70 ton gümüş üretimi öngörülmektedir. Ayrıca işletilen/işletilecek olan Bergama-Ovacık, Eskişehir-Kaymaz, Artvin-Cerattepe ve Balıkesir-Küçükdere altın-gümüş oluşumlarında toplam 1.093 ton gümüş rezervi bulunmaktadır. Türkiye’nin gümüş rezervi ise 6.385 ton metal olarak belirlenmiştir (Dinçer, 1997).

Dünya altın üretimi 1980 yılında 1.220 ton iken, üretim yükselen bir eğilim göstererek 2001 yılında %113’lük bir artışla 2.600 ton olmuştur. 2010 yılında üretim 2.500 ton seviyesine gerilemiştir (Şekil 1.2) (U.S. Geological Survey-USGS, 2004-2010).

Gelişen altın madenciliği teknolojisiyle birlikte, Peru, Endonezya ve ABD'deki düşük maliyetli madenlerin işletmeye alınması bu artışın temel nedeni olmuştur (Oygür, 1996; DPT, 2001). Avrupa'da 10 ülkede altın üretimi yapılmaktadır. Türkiye, İsveç, Bulgaristan, İspanya, Yugoslavya, Finlandiya, Romanya en önemli altın üreticileridir (URL-1, 2010). Dünya altın talebi ise 1997 yılında 4.189 ton iken, 2010 yılına gelindiğinde bu talep 3.812 ton değerine gerilemiştir.

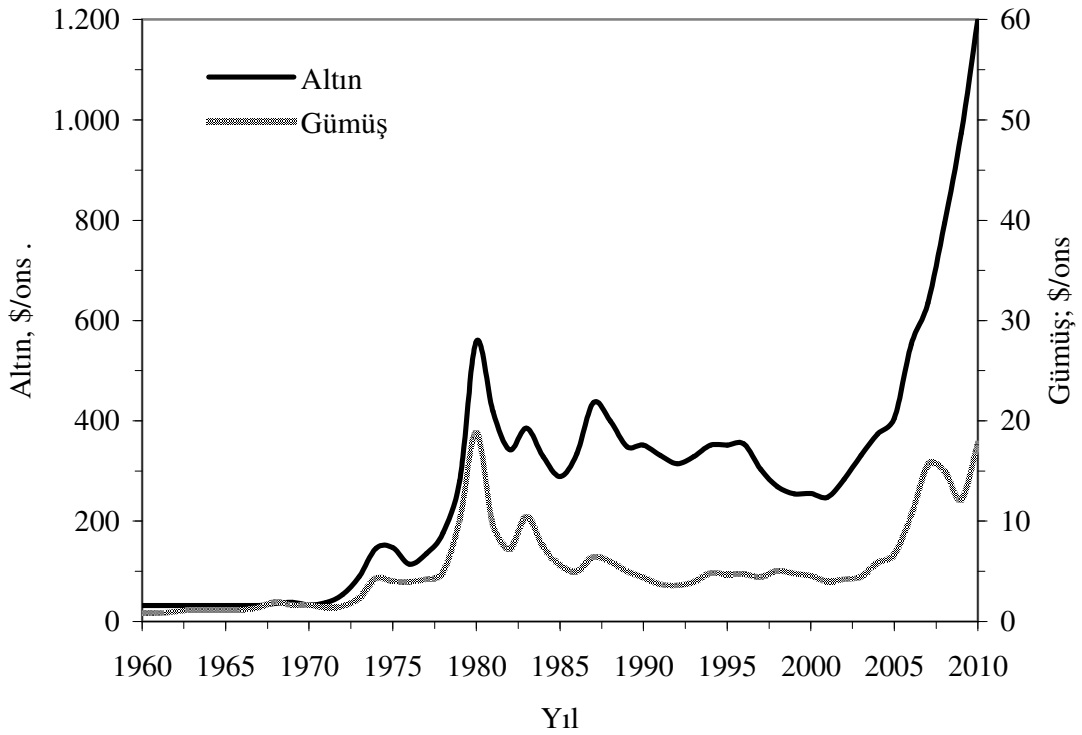
Dünya gümüş üretimi 1980 yılında 10.700 ton iken, 2009 yılında 22.200 ton olmuştur (Şekil 1.2). Dünya gümüş talebi ise 1992 yılında 20.479 ton iken, 2010 yılına gelindiğinde 25.025 ton değerine yükselmiştir (URL 2 ve 3). Dünya altın-gümüş üretim ve talep arasındaki fark merkez bankaları tarafından satılan altın külçelerden ve hurda altın ticaretinden karşılanmaktadır. Dünya altın-gümüş üretim-tüketim değişimine bakıldığında, özellikle 1990'lardan sonra hızlı bir şekilde tüketim ve buna bağlı olarak da üretim değerleri artmaktadır. Kolay zenginleştirebilen cevherlerin tükenmesiyle beraber artan talebi karşılamak için altın-gümüş madenciliğinde refrakter tip cevherlerin değerlendirilmesine yönelik yeni teknolojiler geliştirilmekte ve kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Yıllara göre dünya altın ve gümüş üretimi (Kelly ve Matos, 2010).

Türkiye’de ilk altın üretimine 2001 yılında Koza Altın İşletmeleri A.Ş.’ye ait olan Bergama’daki (İzmir) Ovacık altın işletmesinde başlanılmıştır (AMD, 2011). Aynı şirket tarafından işletilen Küçükdere (Havran, Balıkesir) altın madeninde 2006 tarihinde cevher üretimine başlanmıştır. Gümüşhane (Mastra) altın işletmesinde 2007 tarihi itibarıyla 0,04 ton altın ve 0,01 ton gümüş üretilmiştir. Kışladağ’da (Eşme, Uşak) bulunan Tüprag Metal Mad. San. A.Ş.’ye ait sahada 2005 yılında tüvenan cevher üretimine, 2006 yılında metal altın külçe üretimine başlanılmış olup, 2006 yılında 2,19 ton, 2007 tarihine kadar da yaklaşık 4 ton altın üretimi gerçekleştirilmiştir. Manisa’da Pomza Export Mad. San. ve Tic. A.Ş.’ye ait altın sahasında ise konsantre altın üretimi yapılmaktadır. Sart (Salihli, Manisa) altın işletmesinde 2002-2006 yılları arasında toplam 73,07 kg altın üretilmiştir. Türkiye’nin 2001 yılında 1,4 ton olan altın üretimi, 2006 yılında 8 ton, 2008 yılında 11 ton, 2009 yılında 15 ton ve 2010 yılında ise 17 ton olmak üzere toplam 82 ton olmuştur. 2009 yılı sonu itibarıyla toplam 65 ton altın ve 60 ton gümüş üretimi gerçekleştirilmiştir (AMD, 2011). Türkiye’de faaliyet gösteren 5 altın madeninde 2010 yılında yaklaşık 800 milyon dolar değerinde 17 ton altın üretilmiştir. Bu miktarın 8,6 tonu Uşak Kışladağ Altın Madeni’nde, 4,2 tonu Gümüşhane Mastra Altın Madeni’nde, 3,7 tonu Bergama Ovacık Altın Madeni’nde, kalan yarım ton altın ise 2010 yılında faaliyete geçen Erzincan İliç Altın Madeni ile Salihli-Sart’ta üretilmiştir. 2011 yılında devreye girecek Eskişehir-Sivrihisar ve İzmir-Efemçukuru işletmeleriyle birlikte Türkiye’nin altın üretimi yapan maden sayısı 7’ye çıkacak ve yıllık altın üretimi 30 tona ulaşacaktır.

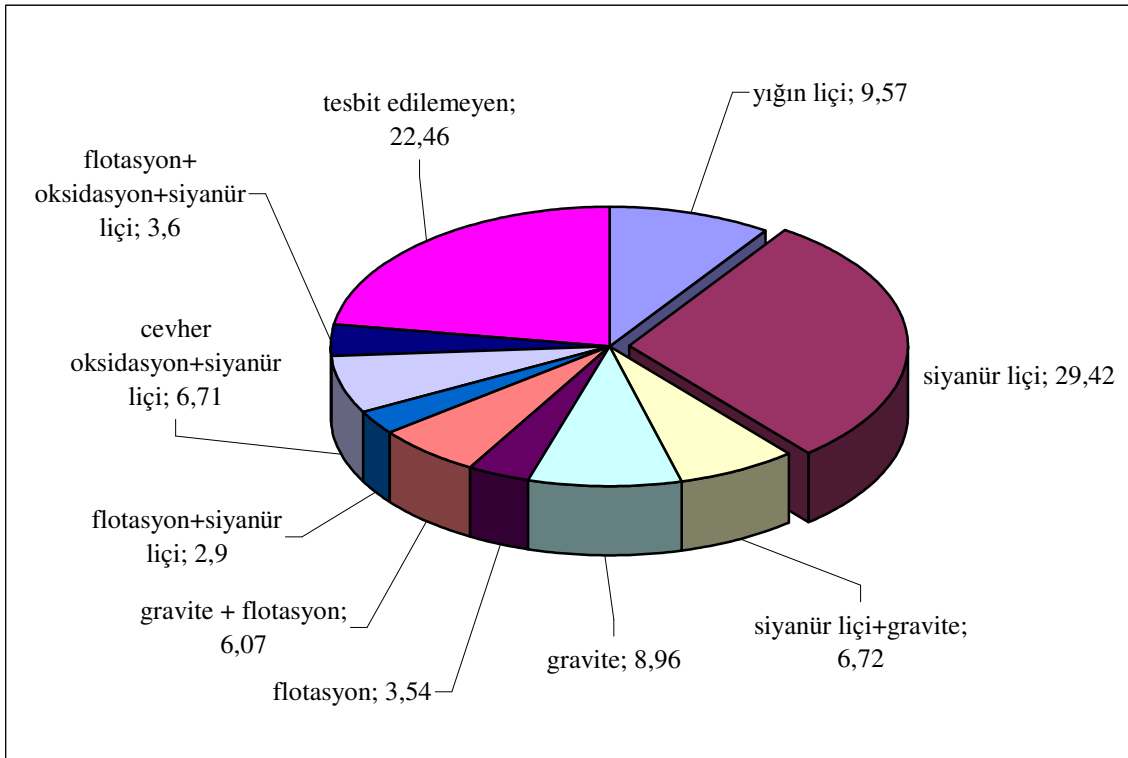
Altın fiyatını etkileyen önemli faktörler; üretim maliyeti, altın üreten ülkelerdeki politik ortam, hisse senedi ve döviz piyasalarında yaşanan değişiklikler, enflasyon, kur ayarlaması beklentileri, faiz oranları, merkez bankalarınca piyasalara yapılan müdahaleler, merkez bankalarının rezerv yönetimi ve döviz kurları olarak sayılmaktadır (Oygür,1996). 1974-1980 yılları arasında altın fiyatlarının sürekli olarak arttığını görerek altın taleplerini arttıran pek çok yatırımcı, fiyatların düşmeye başlaması üzerine sahip oldukları altınları satmamış ve fiyatların tekrardan yükselişe geçmesini beklemişlerdir. 1990 yılında Körfez krizinin başlamasıyla ellerindeki altınları satmaya başlamışlardır. Böylece altın fiyatları yeni bir düşüş trendine girmiştir (Meader, 2010). 2002 yılından itibaren petrol fiyatlarının yükselmesi ile altın fiyatları günümüze kadar sürekli olarak artmış ve 2010 yılında tarihini en yüksek değeri olan ortalama 1200 \$/ons’a ulaşmıştır (Şekil 1.3). Gümüş fiyatları ise 1980 yılında en yüksek seviyelere (19 \$/ons) ulaştıktan sonra düşüşe geçmiş ve 2010 yılında 17,75 \$/ons seviyesine gerilemiştir.



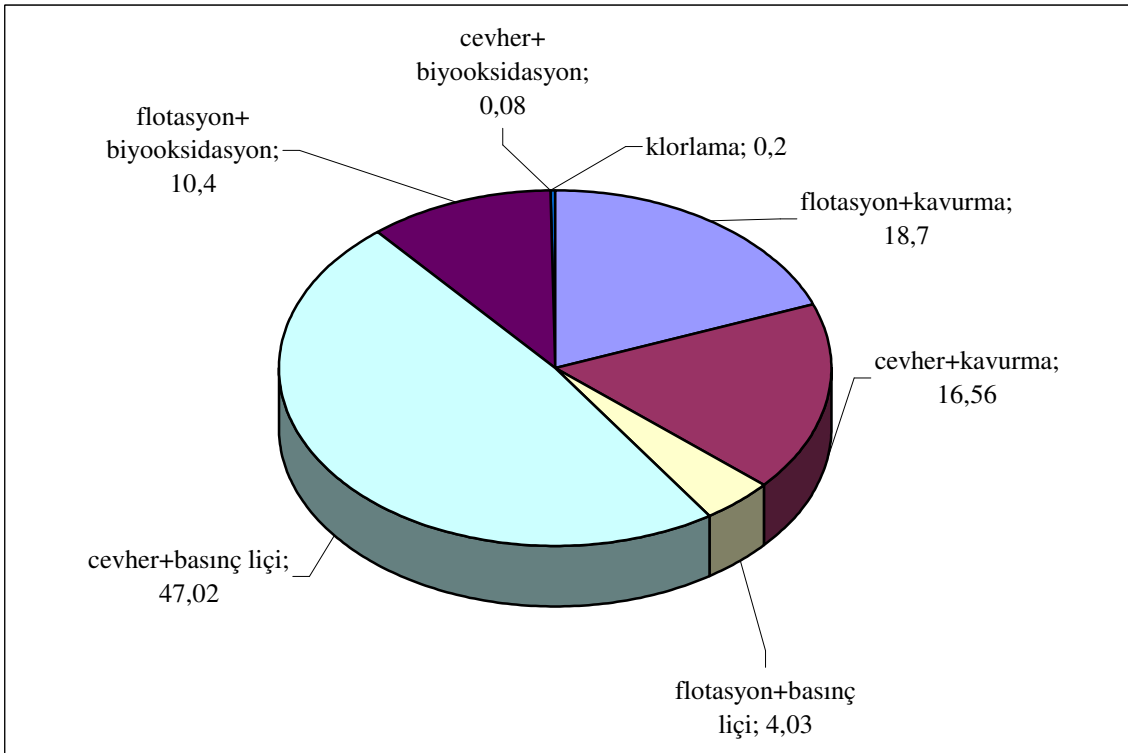
Şekil 1.3. Yıllara göre ortalama altın ve gümüş fiyatlarının değişimi (World Gold Council, 2010; U.S. Geological Survey-USGS, 2010).

### 1.5. Altın Cevherlerinin Değerlendirilmesi

Altın cevherlerinin mineralojik yapısına bağlı olarak geliştirilen pek çok altın kazanım metodu uygulanmaktadır (Şekil 1.4). Siyanür liçi 1880'li yıllarda Avustralya'da geliştirilmiş olup halen tüm dünyadaki altın üretiminin yaklaşık %80'inde kullanılmaktadır. Serbest halde bulunan altının kazanımı için gravite yöntemi kullanılırken ( $\cong$ %9), sülfürlü minerallerle ilişkili altının kazanımı için flotasyon uygulanmaktadır (%3,5). Gravite ya da flotasyon yöntemiyle konsantre edilen altın ergitme ile kazanılmaktadır. Yığın liçi düşük tenörlü (<3 gr/ton Au) ve altının küçük tanecikler halinde bulunduğu, açık işletmeyle işletilebilecek altın cevherleri için uygulanmaktadır (%10). Refrakter cevher ya da konsantrenin kimyasal oksidasyonu sonrasında siyanür liçiyile altın kazanım oranı yaklaşık %10'dur. Oksidasyon yöntemleri içerisinde en çok uygulanan yöntem basınç oksidasyonudur ( $\cong$ %50). Bu yöntemler içerisinde %18 oranında kavurma ve %10 oranında biyooksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Şekil 1.5) (Marsden ve House, 2006).



Şekil 1.4. Dünya’da altın üretiminde kullanılan yöntemler ve kullanım oranları (2004 yılı) (Marsden ve House, 2006).



Şekil 1.5. Refrakter altın cevherlerine yöntemler ve kullanım oranları (2004 yılı) (Marsden ve House, 2006).



Genel olarak altın cevherleri metalurjik açıdan serbest altın içeren ve refrakter cevherler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (La Brooy vd., 1994). Serbest altın içeren cevherlerden (%80'i  $<75\mu\text{m}$ ) direkt siyanür liçiyile %90'ın üzerinde altın kazanımı elde edilmektedir. Yüksek siyanür ve oksijen tüketimlerine sebep olan ve ekonomik olarak kazanılamayan cevherlere de refrakter cevherler denilmektedir.

Plaser cevherler serbest altın cevherleri olup hiçbir ön işlem gerektirmeden altının kazanılabildiği cevher tipidir (Fleming, 1992). Genel olarak bu plaserler; oluklar ya da sallantılı masalarda gravite yöntemleriyle zenginleştirilmektedirler. Bu cevherlerden altın kazanımında Knelson ya da Falcon gibi modern gravite ayırıcıları kullanılmaktadır (Knelson ve Jones, 1993; Patchejieff vd., 1994; Laplante ve Gray, 2005; Huang ve Mejiab, 2005; Celep vd., 2006a; Alp vd., 2008). Endüstriyel uygulaması olmayan diğer bir fiziksel işlem, serbest altın içeren cevherlerin yanı sıra alüvyonlu cevherlere de uygulanan kömür-yağ aglomerasyonudur (Akçıl vd., 2009). Kuvarslı altın cevherlerinden altının kimyasal yöntemlerle kazanımı için ön hazırlık işlemleri olarak sadece kırma ve öğütme yeterli olmaktadır. Liç hızı ve altın kazanım verimi cevherin tane boyutuna bağlıdır. Genel olarak boyut küçültme işlemleri ile cevherin tane boyutunun %80'i  $<75\mu\text{m}$ 'ye kadar azaltılması yeterli olmaktadır (La Brooy vd., 1994).

Siyanür tüketen altın cevherleri, siyanürle ve oksijenle tepkimeye girerek hem reaktif tüketimini artırmakta, hem de altın verimini düşürmektedir. Bu cevherler genellikle pirotin ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ), markazit ( $\text{FeS}_2$ ), kovellin ( $\text{CuS}$ ), dijenit ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ), kalkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), arsenik ve antimon sülfid minerallerini içermektedirler (Vaughan, 2004). Bakır mineralleri siyanürlü ortamda çeşitli bakır(I) siyanür kompleksleri [ $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ ] oluşturarak büyük ölçüde siyanür tüketmektedirler. Genellikle  $>1\%$  bakır sülfid mineralleri içeren altın cevherlerinde siyanürle altın kazanımı ekonomik değildir (La Brooy vd., 1994). Bu durumda bakır uzaklaştırmak için kimyasal ön işlem ya da bakır flotasyonu yapmak gerekmektedir. Genellikle sülfürlü cevherler için en ekonomik yaklaşım ergitmeyle metal kazanımı elde edecek altın-bakır flotasyon konsantreleri üretmektir. Pirotin gibi sülfürlü mineraller kolayca oksitlendiklerinden yüksek oksijen tüketimine neden olurlar (Deschênes vd., 2003a). Ayrıca sülfürlü bileşikler siyanürle tepkimeye girerek tiyosiyanat oluştururlar. Bu tür cevherlerden selektif flotasyonla pirotin veya sülfürler uzaklaştırılmaktadır. Düşük pirotin miktarında, alkali ortamda ön havalandırma işlemiyle Fe(III) oksit/hidroksit film tabakası oluşumuyla pirotinin yüzeyi pasifleştirilmektedir.

Yapısında karbon içeren bileşenleri/mineralleri bulunduran cevher tipleri çözültiden altını adsorbe ettiklerinden dolayı altın kayıplarına neden olmaktadır (Harris, 1990; Vaughan, 2004; Miller vd., 2005; Amankwah ve Yen, 2006). Bu bileşenler  $Cl_2$  gibi oksitleyiciler veya gazyağı ile pasifleştirilirler. Ancak bu işlem CIP/CIL (Carbon in Pulp/Carbon in Leach) prosesinde karbon üzerine  $Au(CN)_2^-$  kompleksinin adsorpsiyonunu etkilemektedir. Alternatif olarak kavurma bu durumu ortadan kaldıracaktır (Afenya, 1991). Ayrıca altın cevherlerindeki bazı killer siyanür liç çözültisinde  $Au(CN)_2^-$  kompleksini adsorplayabilmektedir. Ayrıca killer, tane yüzeyini kaplayarak ve şlam oluşumuyla siyanür liçini olumsuz etkilemektedir (Tremolada vd., 2010). Aktif karbonun bu cevherlerdeki doğal karbondan daha hızlı adsorplama kinetiğine sahip olduğu için CIL prosesiyle bu olumsuz durum ortadan kaldırılabilir (Goodall vd., 2005a). Ayrıca kalkopirit ve pirit gibi sülfürlü minerallerin de çözültiden altını adsorplayabileceği belirtilmiştir (Rees ve Van Deventer, 2000).

'Refrakter' terimi altının direk siyanür liçle ekonomik olarak kazanılmadığı cevherler için kullanılmaktadır (Komnitsas ve Pooley, 1989; Prasad vd., 1991; Fleming, 1992; Sinadinovic vd., 1999; Pyke vd., 1999). Altın cevherlerde pek çok farklı şekilde bulunabilmektedir. Altının refrakterliğini etkileyen başlıca mineralojik faktörler aşağıda verilmektedir (Harris, 1990; Gasparrini, 1993; Chen vd., 2002; Vaughan, 2004).

- Pirit ve arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin içerisinde çok küçük boyutta dağılmış altın tanelerinin kapanım halinde bulunması,
- Çözünen sülfürlü minerallerin liç reaktifini ve oksijeni tüketmeleri,
- Karbon içeren bileşiklerin veya killerin liç çözültisindeki altın-siyanür komplekslerini çöktürerek ya da adsorblayarak altın kayıplarına neden olmaları,
- Altının elektrik, altın tellüritler,  $AuSb_2$  (aurostibnit),  $Au_2Bi$  gibi siyanürde zor çözünen alaşımlar şeklinde bulunması,
- Sülfürlü mineral kafes yapısı içerisindeki altının yer değiştirmesi (örğ. arsenopirit içerisindeki katı altın solüsyonu) nedeniyle düşük altın verimlerinin gerçekleşmesi,
- Liç esnasında oluşan farklı kimyasal bileşenlerle altın tane yüzeyinde film tabakası oluşumundan dolayı altın yüzeyinin pasifleşmesi

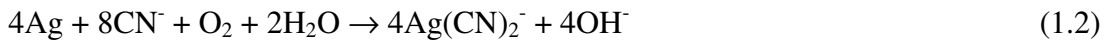
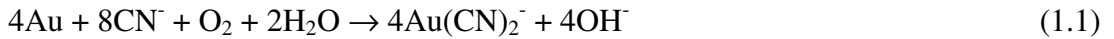
Yukarıda sıralanan nedenlerden dolayı geleneksel siyanür liçinde düşük altın ya da gümüş verimleri elde edilmektedir. Liç verimlerini artırmak için liç öncesinde, değerli

metal ile liç reaktifinin temasını sağlamak için farklı ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlemlerin seçiminde belirli teknik, ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alınmaktadır (Marsden ve House, 2006).

### 1.5.1. Siyanür Liçi

Cevherlerin oluşum şekli, mineral içeriği ve mineral boyutuna bağlı olarak, altın ve gümüş içeren cevherlerin değerlendirilmesinde genel olarak kimyasal çözündürme yöntemi kullanılmaktadır. Cevherlerden altın ve kazanımında en yaygın kullanılan metot siyanür liç prosesidir (Habashi, 1967 ve 1999; Gupta ve Mukherjee, 1990; Roshan, 1990; Prasad vd., 1991; Fleming, 1992, Ling, 1994; Mudder ve Botz, 2004; Deschênes, 2005; Marsden ve House, 2006). 1846 yılında ilk kez Elsner altının siyanür solüsyonunda çözünmesi reaksiyonunu araştırmıştır. Cevherlerden altın kazanımı için siyanür liçini ilk uygulayan ise McArthur (1887) olmuştur (Ling, 1994). Siyanürün ticari olarak kullanımı ise 1890'lardan sonra gerçekleşmiştir. Siyanür prosesi, atmosferik basınç altında seyreltik sodyum ya da potasyum siyanür ( $\cong 1$  gr/L) ile cevherlerdeki değerli metalin (altın, gümüş)  $O_2$ 'nin varlığında alkali ortamda (pH 10,5-11) çözündürülmesi ve çözeltiden tekrar kazanılması olarak tanımlanmaktadır. Daha sonra çözeltiden altın ve gümüş Merrill-Crowe prosesi olarak bilinen çinko sementasyonu veya karbon adsorpsiyonuyla kazanılmaktadır (Rubisov vd., 1996; Gupta ve Mukherjee, 2000).

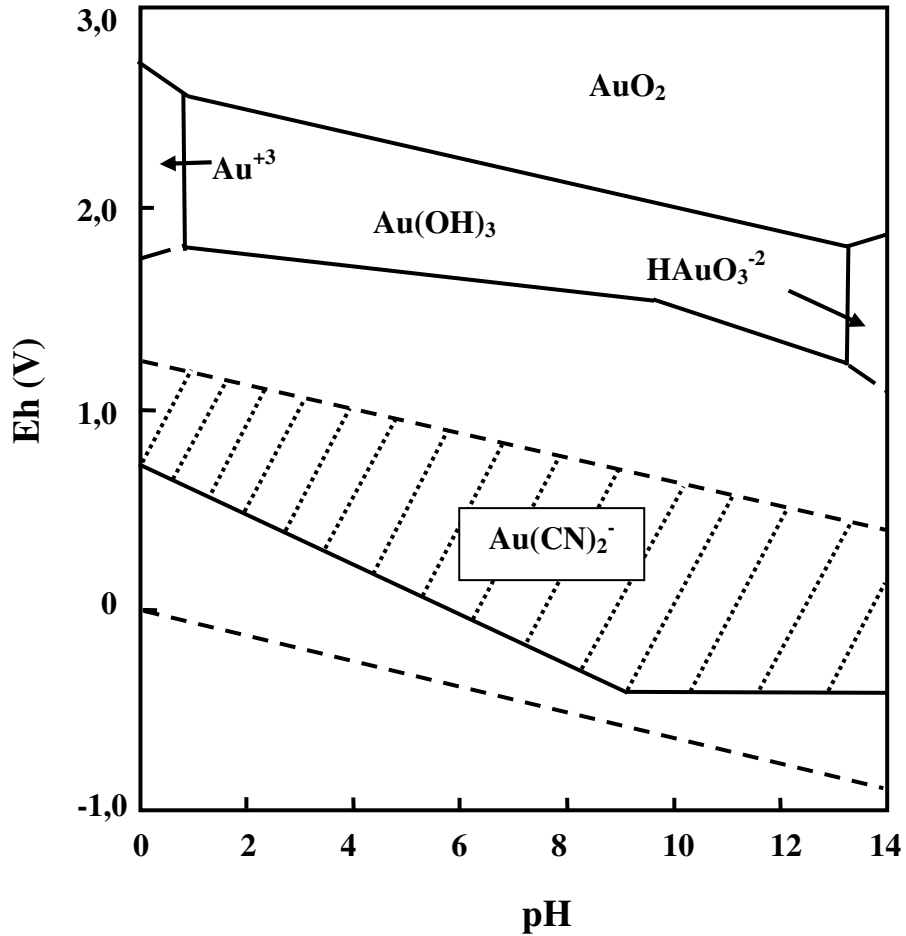
Siyanür işleminde, ortama verilen hava ( $O_2$ ) ile altın  $Au^{+}$ ya oksitlenmekte ve serbest siyanürle kompleks oluşturarak  $Au(CN)_2^-$  şeklinde çözünmektedir. Siyanür ile altının ve gümüşün liçi için genel reaksiyonlar Eşitlik 1.1 ve 1.2'deki gibi ifade edilmektedir (Perry vd., 1999; Wadsworth vd., 2000; Senanayake, 2006):



Şekil 1.6'da altın-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı ( $25^\circ C$  ve  $10^{-3}$  mol/L  $CN^-$ ) verilmektedir. Bu diyagramda kesikli iki çizgi arası suyun kararlı olduğu bölgeyi göstermektedir. Taralı olan alan, geniş pH aralığında siyanür çözeltisinde altının  $Au(CN)_2^-$  kompleksi şeklinde kararlı olduğu bölgeyi göstermektedir (Marsden ve House,

2006). Şekilde görüldüğü üzere altın yaklaşık -0,5 V'luk standart potansiyelde oksijen tarafından oksitlenmekte ve yüksek pH'da (>10) alkali siyanür çözeltisinde çözünmektedir.

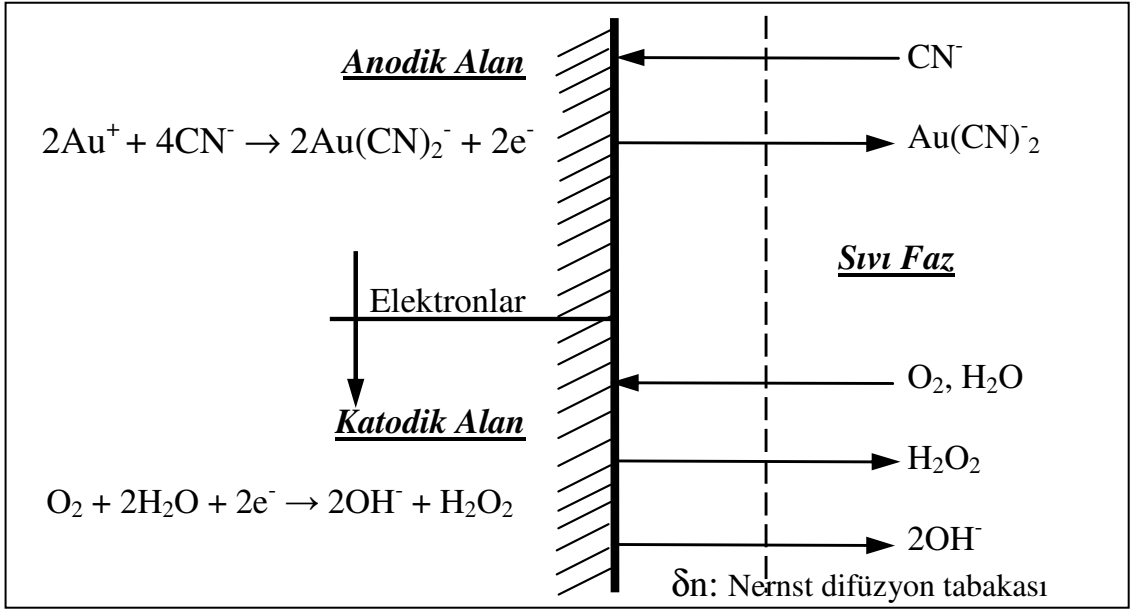
Altının siyanür çözeltisinde çözünmesi elektrokimyasal bir işlemdir. Siyanür prosesi, oksijenin katodik indirgenmesi ile altının anodik olarak çözünmesi aşağıdaki Eşitlik 1.3-1.6'daki tepkimelerde verilmektedir (Habashi, 1967). Alkali çözeltilerde oksijenin katodik olarak indirgenmesi aşağıdaki tepkimelerdeki gibi peroksitin ara ürün olarak oluşumuyla ilerlediği gösterilmiştir (Eşitlik 1.5). Oluşan hidrojen peroksit sonraki oksidasyon tepkimesine katılabilen kuvvetli bir oksitleyici reaktiftir (Habashi, 1999).



Şekil 1.6. Altın-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı (25°C, 10<sup>-3</sup> mol/L CN<sup>-</sup>) (Zhang, 2004; Marsden ve House, 2006).

Siyanür çözeltisinde altın için gerçekleşen tepkimeler Şekil 1.7’de verilmektedir. Siyanür çözeltilerinde altının çözünmesi aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Ling, 1994).

- Çözeltide oksijenin çözünmesi
- Katı-sıvı ara yüzeyine çözünmüş siyanür ve oksijenin adsorpsiyonu
- Katı yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonun oluşumu
- Tane yüzeyinden altın-siyanür kompleksinin desorpsiyonu

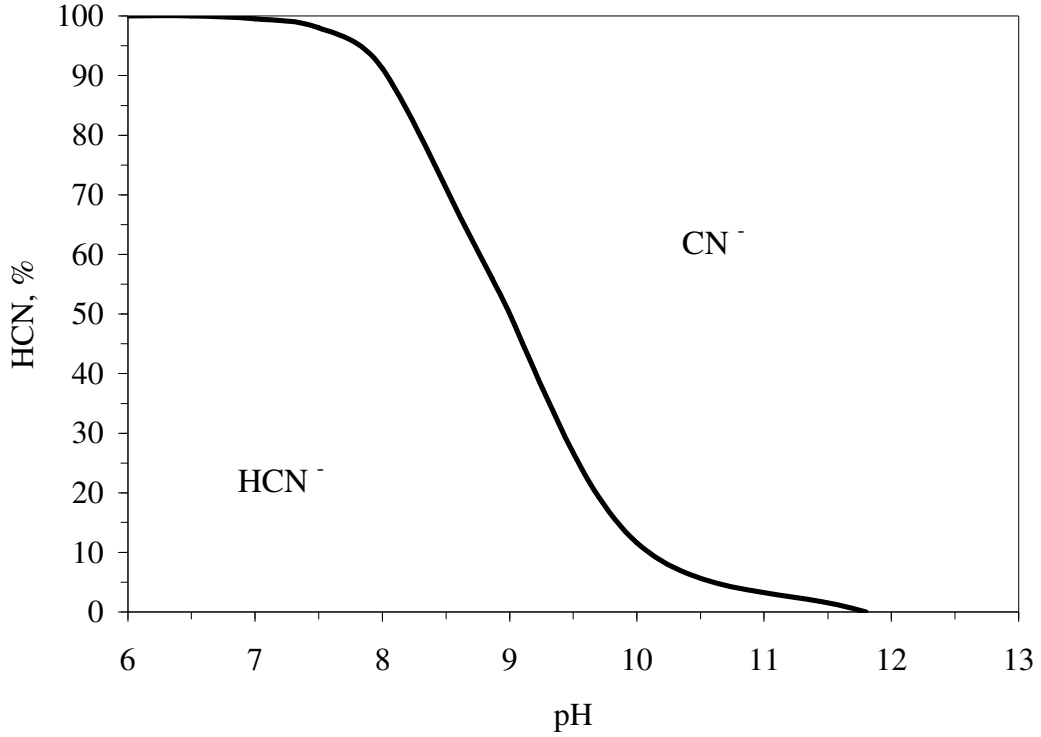


Şekil 1.7. Siyanürle altın çözünmesinde oluşan katı-sıvı reaksiyon diyagramı (Ling, 1994; Marsden ve House, 2006).

Liç sisteminde siyanür iyonu ( $\text{CN}^-$ ) pH'a bağlı olarak hidrojen siyanür (HCN) iyonlarına hidrolize olmaktadır (Perry vd., 1999). Çok zehirli olan HCN olarak buharlaşmasıyla siyanür kayıplarını önlemek için dikkatli pH kontrolü yapılmalıdır. Liç sisteminde, pH'ın fonksiyonu olarak çözeltideki serbest siyanür ve hidrojen siyanür oluşumları Şekil 1.8’de verilmektedir. Hidrojen siyanür oluşumunu en aza indirmek için kireç veya kostik soda kullanılarak pH'ın 10,5-11 arasında ayarlanması gerekmektedir. Genel olarak ucuz olmasından dolayı kireç kullanılmaktadır (La Brooy vd., 1994). Siyanür iyonunun düşük pH'larda su içerisindeki hidrolizi Eşitlik 1.7’de verilmektedir.



Alkali siyanür çözeltilerinde altının çözünme hızı; altının tane boyutuna, çözünmüş oksijen miktarına, siyanür konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözeltinin pH'ına, karıştırma hızına, liç süresine, katı oranına ve yabancı iyon varlığına bağlı olarak değişmektedir (Fleming, 1992; Ling, 1994).



Şekil 1.8.  $\text{HCN}^-$  ve  $\text{CN}^-$  iyonlarının pH'a bağlı olarak oranlarının değişimi (Marsden ve House, 2006).

- Siyanür Konsantrasyonu:

Genel altın çözünme reaksiyonuna göre, bir mol altın çözünmesi için  $\frac{1}{2}$  mol oksijen ve 2 mol siyanür gereklidir (Eşitlik 1.1). Cevherlerden altın ve gümüşün siyanür liçinde çözünme miktarı siyanür konsantrasyonunun artışıyla birlikte lineer olarak artmaktadır. Ancak belli bir konsantrasyondan ( $>0,1$  NaCN) sonra altın ve gümüş çözümleri artmamaktadır. Ayrıca  $0,2$  NaCN konsantrasyonundan fazla konsantrasyonlarda çözünme hızı düşmektedir. Bu durumun çözelti pH'sının artmasından da kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Habashi, 1999).

- Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu:

Siyanür solüsyonlarında çözünmüş oksijenin miktarı; solüsyonun iyon değişimine, karıştırma hızına, sıcaklığa ve oksijenin basıncına bağlıdır (Haque, 1992). Oksijen suda

oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta 8,2 mg/L değerinde çözünmektedir. Bu oksijen konsantrasyonunda maksimum altın çözünmesi için (3mg/inç<sup>2</sup>/saat) gerekli olan siyanür konsantrasyonu %0,005 CN<sup>-</sup> (0,002 mol/L CN<sup>-</sup>) ya da %0,01 NaCN (52 mg/L NaCN)'dir (Ling, 1994). Fakat mineral liç sistemlerinde oluşan yan reaksiyonlardan dolayı altın çözüldürme aşamasında daha yüksek siyanür konsantrasyonları kullanılmaktadır. Sabit siyanür konsantrasyonunda çözülmüş oksijen konsantrasyonunun artmasıyla altın çözünmesinin artmasına rağmen, düşük oksijen konsantrasyonlarında daha uzun liç sürelerinde benzer altın çözünmeleri elde edilmektedir (Ling, 1994; Habashi, 1999; Marsden ve House, 2006).

- pH:

Siyanür liç sistemlerinde özellikle pH'ın 9-9,5'den küçük olduğu değerlerde hızlı bir şekilde HCN gazı oluşmaktadır (Eşitlik 1.7) (Habashi, 1999). Oluşan HCN oldukça zehirli olmasından dolayı liç işleminin pH'ı 10,5-11 arasında ayarlanmaktadır. Ayrıca Sb ve As gibi elementlerin bulunduğu minerallerin çözünmesi pH artışıyla artmakta ve bu durum istenmeyen siyanür tüketimlerine neden olmaktadır. Bu tür cevherler için düşük pH'da liç uygulamaları yapılabilmektedir (Marsden ve House, 2006). Bu nedenlerden ötürü siyanür liç solüsyonunun pH'sı, siyanür tüketimini minimumda tutmak, yüksek altın ve gümüş liç verimlerine ulaşmak ve HCN oluşumunu engellemek için dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır.

- Tane boyutu:

Altın ve gümüşün çözünme hızı boyut küçültme sonrası açığa çıkan yüzey alanına bağlıdır. Serbest yüzey alanı tane boyut dağılımına ve mineral serbestleşmesine bağlıdır. Mineral serbestleşmesi ve buna bağlı olarak siyanürün değerli metal ile teması arttığı için tane boyutunun azalmasıyla çözünme hızı artmaktadır. Bununla birlikte Fe, Cu ve Zn gibi siyanisid (siyanür tüketen bileşik/element) içeren cevherlerde öğütmeye bağlı olarak oluşan yan reaksiyonlarla birlikte reaktif tüketimi artacaktır. Bu durumda, öğütme işlemi maliyeti artıracığı için siyanür tüketimi ve metal çözünme verimi arasında uygun bir tane boyu seçilmelidir (Marsden ve House, 2006).

- Sıcaklık:

Siyanür liçinde sıcaklık artışıyla birlikte altın ve gümüş çözünme verimleri artmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık artışı oksijen çözünmesini azalttığı için solüsyondaki oksijen miktarı da azalmaktadır. Ayrıca cevheri ve çözeltiliyi ısıtma masrafları, ısıtma esnasında siyanür bozunumunun artması ve cevher içindeki demir, bakır gibi sülfürlerin

siyanürle çözünme hızının artmasından dolayı yüksek sıcaklıkta liç uygun olmamaktadır. Bundan dolayı altın ve gümüşün maksimum çözünme hızı için optimum bir sıcaklık gerekmektedir (Habashi, 1999).

- Yabancı iyonlar:

Altın içeren cevherlerde bulunan pirit, arsenopirit, galen ve kalkopirit gibi sülfürlü mineraller, tiyosiyanat ( $\text{SCN}^-$ ) ve metal-siyanür bileşikleri ( $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  gibi) oluşturacak şekilde siyanürle tepkimeye girerek siyanür ve oksijen tüketimine neden olurlar. Ayrıca bu tip cevherlerde bulunan sülfür, altının yüzeyini pasifleştirerek siyanürün ve oksijenin mineral yüzeyine temasını engellemektedir (Ling, 1994). Cevherde bulunan elementel sülfür ( $\text{S}^0$ ) ve sülfür bileşikleri ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) siyanürle tepkimeye girerek tiyosiyanat bileşiğini oluşturmaktadır. Genel olarak sülfürlü minerallerin siyanürle çözünme tepkimeleri Eşitlik 1.8-1.11'de verilmektedir.



Liç çözeltilisinde bulunan metal katyonlarının çoğu (Fe, Ni, Cu ve Mn) altının çözünmesini yavaşlatmaktadır. Diğer taraftan  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^+$  ve talyum iyonları sülfür iyonlarının olumsuz etkisini ve  $\text{CN}^-$  tüketimini azaltmak için ortama ilave edilebilir. Siyanür liç sisteminde oluşan ve altın tane yüzeylerini pasifleştirerek liç verimlerinin azalmasına sebep olan sülfür; kurşun nitrat, kurşun oksit ve kurşun asetat gibi kurşun tuzlarıyla  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSO}_4$  ve  $\text{PbS}(\text{OH})_2$  ya da civa tuzlarıyla  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSO}_4$  ve  $\text{HgS}(\text{OH})_2$  oluşturularak çözeltiden bertaraf edilebilirler. Ayrıca Pb ve Hg tuzlarının belli miktarları altın liç verimini artırmaktadırlar. Siyanür çözeltilerinde kurşun nitrat altınla  $\text{AuPb}_2$ ,  $\text{AuPb}_3$  ve metalik kurşun oluşturacak şekilde reaksiyona girer ve altın çözünmesini hızlandırmaktadır. Kurşun nitrat yüksek konsantrasyonlarda eklenildiğinde ise, altın yüzeyinde pasifleştirici film tabakasının oluşumuyla liç işlemlerinde geciktirici etki yaptığı bilinmektedir. Yüksek verimler için gereken kurşun nitrat miktarı her cevherin mineral kompozisyonuna göre değişmektedir. Optimum miktarda  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile liç işlemlerinde  $\text{NaCN}$  tüketimleri de düşürülebilmektedir (Deschênes, 2005; Deschênes vd., 1998, 2000 ve 2005). Ayrıca kurşun nitrat, pirit ve pirotit gibi sülfürlü minerallerin



yüzeyinde bir hidroksit film tabakası oluşturarak siyanürle çözünme hızını azaltarak reaktif tüketimini düşürmektedir (Guo vd., 2004). Yapılan çalışmalarda, kurşun nitrathı siyanür liç deneylerinde, altın çözünme verimlerinin arttığı ve siyanür tüketiminin azaldığı görülmüştür (Deschênes vd., 1998, 2003b, 2005 ve 2009).

Arsenik ve antimon, altın cevherlerinde arsenopirit, orpiment, realgar ve stibnit mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Arsenik ve antimon sülfür minerallerinin siyanür çözeltilerinde çözünmesiyle oluşan arsenit ( $\text{AsO}_3^{-3}$ ), arsenat ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ), tiyoarsenit ( $\text{AsS}_3^{-3}$ ), stibnat ( $\text{SbO}_4^{-3}$ ), tiyoantimonit ( $\text{SbS}_3^{-3}$ ) ve tiyoantimonat ( $\text{SbS}_4^{-3}$ ) oksidasyon ürünleri altın taneciklerinin yüzeyini kaplayarak pasifleşmesine neden oldukları gibi, oksijen ve siyanür tüketmektedirler. Stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), gerek siyanür tüketimi ve gerekse çözeltideki komplekslerinin altının çözünmesini engellemesi nedeniyle arsenik mineralleri kadar zararlıdır (Çelik vd., 1998). Cevherde stibnitin bulunması durumunda, siyanürlü ortamda hızlı bir şekilde çözünerek 20 mg/L'ye kadar düşük konsantrasyonlarda bile antimonun antimonit ( $\text{HSbO}_3^{-2}$ ), antimonat ( $\text{HSbO}_4^{-2}$ ) ve tiyoantimonit ( $\text{SbS}_3^{-3}$ ) şeklinde bileşikler oluşturmakta ve bu bileşikler altın yüzeyinde pasifleştirici etki yaratmaktadır (Guo vd., 2004; Marsden ve House, 2006). Stibnitin çözünmesi genellikle pH'ın artmasıyla artmaktadır. Çözünmesini ve dolayısıyla altın yüzeyini pasifleştirmesini engellemek için daha çok düşük pH'larda (pH: 9-10) liç işlemi gerçekleştirilebilir (Guo vd., 2004). Ayrıca uygun miktarlarda kurşun tuzları (örneğin kurşun nitrat) ilave edilerek bu olumsuzluk giderilebilir.

### 1.5.2. Siyanüre Alternatif Reaktifler

Değerli metallerin ekstraksiyonunda yüzyıldan fazla zamandır en yaygın şekilde kullanılan reaktif siyanürdür. Siyanür, etkin liç performansına ve diğer alternatif reaktiflere göre düşük maliyete sahip olmasına karşın, toksik etkisinden dolayı çevresel problemler oluşturabilmektedir. Altın-siyanür komplekslerinin kararlılığının yüksek olması ve daha düşük korozif yapıya sahip olması siyanürün en büyük avantajlarıdır. Hem siyanür kadar toksik olmayan hem de etkin liç özelliğine sahip reaktiflerin değerli metallerin çözümlenmesinde kullanımı üzerine pek çok araştırmalar yapılmıştır (Ulusoy ve Girgin, 1998; Kuzugüdenli ve Kantar, 1999; Gos ve Rubo, 2001; Hilson ve Monhemius, 2006). Fakat laboratuvar çalışmalarına karşın bu reaktiflerin hiçbirinin büyük bir ölçekte endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır. Siyanüre alternatif reaktifler tiyosülfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ),

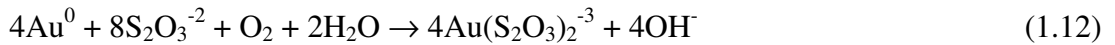
tiyoüre (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), tiyosiyanat (SCN<sup>-</sup>), halojenler [klorür (Cl<sub>2</sub>), bromür (Br<sub>2</sub>), iyodür (I<sub>2</sub>)], amonyak (NH<sub>3</sub>) ve sülfür [Na<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S] (Hiskey ve Atluri, 1988; Aylmore, 2005). Tablo 1.4’de altın liçi için uygulanan potansiyel reaktifler verilmektedir.

Tablo 1.4. Altın liçinde uygulanan potansiyel reaktifler (Senanayake, 2004; Hilson ve Monhemius, 2006).

Reaktif	Oksitleyici	Oluşan Kompleks	pH
<b>Alkali</b>			
Siyanür	O <sub>2</sub>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH>10
Amonyak-siyanür	O <sub>2</sub>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH>10
Organik nitriller	O <sub>2</sub>	Au(CH(CN) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH>7
Alkali siyanofrom	O <sub>2</sub>	Au(C(CN) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-3</sup>	pH>10
<b>Nötral</b>			
Tiyosülfat	O <sub>2</sub>	Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-3</sup>	pH>7
Bromosiyanid	BrCN	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH: 7
Bromür	Br <sub>2</sub>	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH: 7
<b>Asidik</b>			
Klorür	Cl <sub>2</sub>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH<2
Ferik Klorür	Fe <sup>+3</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH<2
Tiyosiyanat	Fe <sup>+3</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Au(SCN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH<3
Tiyoüre	Fe <sup>+3</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Au(CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH: 1-2

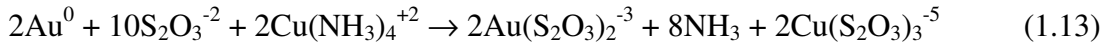
- Tiyosülfat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>)

Siyanüre kıyasla daha az toksik olması, iyi bir kompleks oluşturucu özelliği ve yabancı iyonlardan daha az etkilenmesinden dolayı tiyosülfat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>) altın/gümüş liçinde alternatif bir reaktif olarak önem kazanmıştır (Aylmore ve Muir, 2001; Muir ve Aylmore, 2005; Marsden ve House, 2006; Akçıl vd., 2007; Celep vd., 2008). Tiyosülfat iyonu alkali ortamda (pH>7) altın ile aşağıda verilen Eşitlik 1.12’deki gibi Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-3</sup> ve Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>-3</sup> kompleksini oluşturacak şekilde tepkimeye girmektedir.



Tepkimenin yavaş olması sebebiyle katalizör etkisinden dolayı Cu<sup>+2</sup> iyonu kullanılarak yaklaşık 2 saatlik liç sürelerinde yüksek altın ve gümüş verimleri elde edilebilmektedir. Ayrıca Cu<sup>+2</sup> iyonunun çözeltilde tutulabilmesi için en az 0,1 mol/L NH<sub>3</sub>’ün ortama ilave edilmesi gerekmektedir. Bakır iyonları amonyak ve tiyosülfat ile tepkimeye girerek Cu<sup>+2</sup>/Cu<sup>+</sup> redoks dengesini oluşturmakta ve altın ve gümüşün

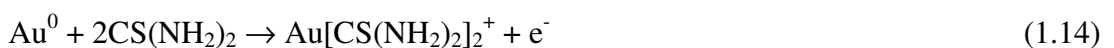
çözünmesinde katalizör görevi görmektedir. Tiyosülfat liçinin kimyası oldukça karmaşık olup liç koşullarının oldukça iyi denetlenmesi gerekmektedir. Çözünme olayının gerçekleşebilmesi için  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  kompleksinin tiyosülfat ortamında indirgenerek  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$  kompleksini oluşturması ve altının da oksitlenerek bakır tiyosülfat kompleksinde bakırın yerini alması gerekmektedir (La Brooy vd., 1994; Aylmore ve Muir, 2001).  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu içeren 0,1 mol/L amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde metalik altının  $\text{Au}^+$  iyonuna oksitlenmesi Eşitlik 1.13'de verilmektedir (Muir ve Aylmore, 2004).



Tiyosülfat liç prosesinde, siyanüre kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda tiyosülfat kullanılması ve çok daha fazla oksijen gereksinimi nedeniyle siyanürün oksitlenmesinden daha fazla maliyet gerektirmektedir (Aylmore ve Muir, 2001). Bu nedenle ekonomik olabilmesi için tiyosülfatın mümkün olduğunca tekrar kazanılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda, özellikle karbon ve bakır içeren cevherler için tiyosülfatın siyanüre göre daha ekonomik olabileceği ortaya koyulmuştur (Arslan ve Sayiner, 2008; Aylmore, 2001; Schmitz vd., 2001; Molleman ve Dreisinger, 2002; Fleming vd., 2003; Grosse vd., 2003).

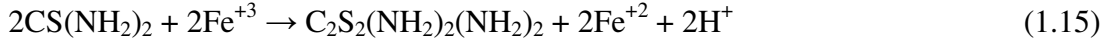
- Tiyöüre ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )

Organik bir bileşik olan tiyöürenin ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) altın ve gümüş ile kompleks oluşturabildiği ilk kez 1941 yılında açıklanmış ve günümüzde pek çok araştırmacı tarafından alternatif reaktif olarak araştırılmıştır (Yüce vd., 1994; Çevikmen vd., 1996; Ubaldini vd., 1996; Deng ve Liao, 2002; Gönen, 2003; Selengil, 2005). Tiyöüre liçi asidik şartlarda (pH 1-2) ve  $45^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte olup, asidik şartları sağlamak için ekonomikliği nedeniyle sülfürik asit tercih edilmektedir (Prasad vd., 1991). Altının asidik tiyöüre çözeltisindeki çözünürlüğü; metal iyonu, tiyöüre ve ortamda bulunacak olan oksitleyici reaktifin varlığında meydana gelen tepkime sonucunda oluşmaktadır (Eşitlik 1.14) (Yüce, 1995; Ubaldini vd., 1998; Li ve Miller, 2002).



Asidik ortamda altın ve gümüş tiyöüre ile reaksiyona girerek  $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$  ve  $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$  şeklinde katyonik kompleksler oluşturmaktadır. Çözünme hızını artırmak

için oksitleyiciye gereksinim duyulmakta ve bu amaçla da  $Fe^{+3}$  tuzları,  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$  vb. oksitleyiciler kullanılmaktadır (La Brooy vd., 1994; Örgül, 1999; Li ve Miller, 2002; Örgül ve Atalay, 2002). Ancak kullanılan oksitleyiciler tiyoüreyi de oksitlemekte ve formamidin disülfür oluşmaktadır. Formamidin disülfür, siyanür ve elementel sülfüre bozunabilmekte ve oluşan sülfür altın yüzeyini pasifleştirebilmektedir. Bu nedenle, sıcaklığın, pH'ın ve ortamdaki formamidin disülfürün ( $Fe^{+3}$  derişiminin) çok iyi bir şekilde denetlenmesi gerekmektedir. Tiyoürenin  $Fe^{+3}$  ile oksitlenmesi Eşitlik 1.15'de verilmektedir.



Tiyoüre liçi asidik şartlarda gerçekleştiğinden dolayı aside dayanıklı ve paslanmaz çelikten yapılmış pahalı tanklar gerektirmektedir. Tiyoüre liçinde genel olarak reaktif tüketimleri siyanürden daha yüksektir (Hilson ve Monhemius, 2006). Tiyoüre liçinde altın çözünmesinin hızlı olmasına rağmen, kanserojen etkiye sahip olması, liç çözeltilisinden altın kazanımının zor olması ve kolayca bozunması sebebiyle reaktif tüketiminden dolayı bu reaktifin endüstriyel olarak uygulaması sınırlanmaktadır (Ubalini vd., 1996).

- Tiyosiyanat ( $SCN^-$ )

Tiyosiyanat ( $SCN^-$ ), çözeltilinin potansiyel değerlerine bağlı olarak altın ile kararlı  $Au^+$  ve  $Au^{+3}$  kompleksleri oluşturmaktadır (Eşitlik 1.16). Tiyosiyanat ile altının liçinde optimum pH değeri 2-3 civarındadır. Ferrik demirin tepkime hızı nispeten yavaş olmasına karşın uygun bir oksitleyicidir (Hilson ve Monhemius, 2006).



Hızlı liç kinetiği, asidik ortamlarda kullanılabilmesi ve pulp içinde karbon (CIP) yöntemine uygunluğu gibi avantajlarına karşılık, tiyosiyanatın hızlı bozunması, cevher mineralojisine duyarlılığı ve yüksek sıcaklık gerektirmesi dezavantajlarını oluşturmaktadır (Gos ve Rubo, 2001; Hilson ve Monhemius, 2005). Ayrıca tiyosiyanatın bakır ve gümüş gibi metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturması ve bu nedenle özellikle gümüşün kazanılamaması da önemli dezavantajlarındandır.

- Halojenler

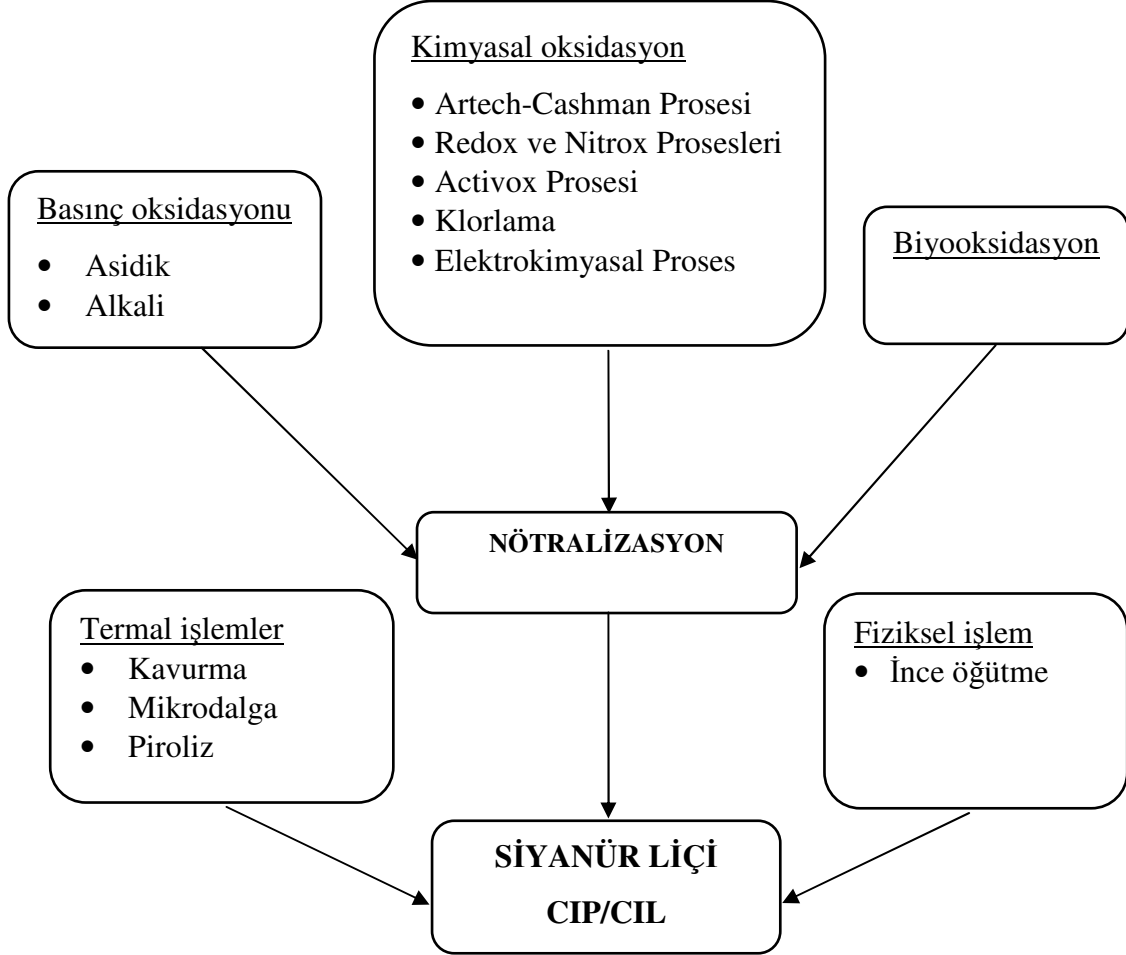
Halojenler [Klorür (Cl<sup>-</sup>), bromür (Br<sup>-</sup>) ve iyodür (I<sup>-</sup>)] altını çok hızlı çözmelerine rağmen maliyeti çok yüksek olan reaktiflerdir (Prasad vd., 1991, Pangum ve Browner, 1996; Linge ve Welham, 1997; Rapson, 1997; Gos ve Rubo, 2001). Bu reaktiflerin kullanımı siyanüre göre daha güvenilir olup, daha az zehirlidirler (La Brooy vd., 1994). 19. yüzyılda sülfürlü altın cevherlerinin liçinde yaygın bir şekilde uygulanmış olan klor liçinin, yüksek tenörlü altın rezervlerin sürekli azalması ve siyanür prosesinin geliştirilmesiyle birlikte kullanımı azalmıştır. Refrakter cevherler için siyanüre alternatif olarak kullanılan klorlama prosesi, karbon içeren cevherlerde siyanür liçi öncesi ön oksidasyon amacıyla uygulanmaktadır (Arslan ve Duby, 1997 ve 2003). Ancak, sülfürlü cevherlerde, metal sülfürler (özellikle pirit) klorla etkileşmekte ve önemli ölçüde klor tüketimine neden olmaktadır. Bununla beraber çözülmüş altın tekrar metalik altına indirgenmektedir. Bu yüzden %0,5'den daha az sülfür içeren altın cevherleri için uygun olmaktadır (Ulusoy ve Girgin, 1998). Klorür ortamında altının çözünme hızı siyanüre göre çok daha yüksek olmasına karşın, düşük pH'da (<2) uygulanmasından ve kullanılan ekipmanlardaki korozyondan dolayı maliyeti yüksektir (Zhang, 2004).

### 1.6. Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanan Ön İşlemler

Siyanür liçiyile yüksek verimle kazanılabilen altın cevherlerinin tükenmesiyle birlikte, altın kazanımlarının düşük olduğu refrakter tip cevherlerin değerlendirilmesine yönelik teknolojiler geliştirilmektedir. Sülfürlü altın cevherlerinin oksidasyonu üzerine oldukça fazla çalışma yapılmış ve bu çalışmaların sonucunda farklı prosesler geliştirilmiştir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Prasad vd., 1991; Afenya, 1991; Fleming, 1992; Costa, 1997; Çiftçi ve Akçıl, 2009a).

Refrakter altın cevherleri ya da konsantreleri için pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler ön hazırlık işlemleri olarak uygulanmaktadır. Refrakter altın cevherlerine, siyanür ve oksijenin altın tanelerine temasını sağlayacak şekilde sülfürlü mineral matriksini bozundurmak amacıyla kavurma (Sinadinovic vd., 1999), basınç oksidasyonu (Gudyanga vd., 1999), biyooksidasyon (Iglesias ve Carranza, 1994; Ubaldini vd., 1994) ve ince öğütme (Corrans ve Angove, 1991) gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Ayrıca endüstriyel olarak uygulaması bulunmayan, ancak laboratuvar ve pilot ölçekte çalışmaları yapılmış olan potansiyel yöntemler de bulunmaktadır (Şekil 1.9). Hidrometalurjik ve pirometalurjik

proseslerden sonra oksitlenmiş cevherden altının kazanımı için genellikle siyanür liç prosesi uygulanmaktadır.



Şekil 1.9. Refrakter altın cevherlerine uygulanan ön işlemler (La Brooy vd., 1994).

### 1.6.1. Kavurma

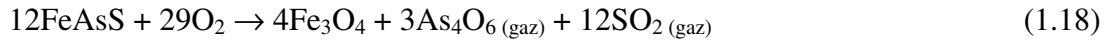
Kavurma yöntemi, sülfürlü refrakter altın cevherleri ya da konsantrelerinin oksidasyonunda kullanılan geleneksel metotlardan biridir (Sinadinovic vd., 1999). Bu yöntem, cevherdeki altın ile liç reaktifinin temasının sağlanması için sülfürlü minerallerin gözenekli bir yapı oluşturması amacıyla uygulanmaktadır (Browner ve Lee, 1998; McMullen ve Thomas, 2002). Proses esnasında oluşan  $SO_2$ ,  $As_2O_3$  gibi gazlardan dolayı bu işlem çevresel açıdan sorun oluşturan bir prosestir.

Kavurma prosesinin amaçları şunlardır:

- Sülfür fazını bozundurup yüksek yüzey alanı oluşturmak (hematit oluşumu)
- Kalsinedeki reaktif tüketen bileşenleri azaltmak (örneğin piritin)
- Organik karbon fazını uzaklaştırmak

Sülfürlü cevherlerin kavrulmasında akışkan yataklı ve çok katlı kavurma fırınları yaygın olarak kullanılmaktadır (Thomas, 2005a). Akışkan yataklı fırınlar, genellikle altının pirit veya arsenopiritle birlikte bulunduğu flotasyon konsantrelerinin kavrulması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hammerschmidt vd., 2005). Çok katlı fırınlarda kavurma esnasındaki cevherin sirkülasyonu sürekli olarak yapılmaktadır. Bu durum kavurma odasındaki türbülansı artırmakta ve sabit akış yataklı fırınlardan daha yüksek ısı ve kütle transferi oluşumuna neden olmaktadır (Fleming, 1992).

Kavurma yöntemi, genel olarak 450-800°C sıcaklık aralıklarında uygulanmakta ve sülfürlü cevher tipine bağlı olarak değişmektedir (Roshan, 1990). Piritik cevherler için tek aşamalı kavurma işlemi uygulanırken (650-700°C), arsenopiritik cevherler için ise iki aşamalı kavurma yöntemi uygulanmaktadır. Piritik konsantrelerin kavrulmasında pirit hematite ( $Fe_2O_3$ ) dönüştürülerek gözenekli bir kalsine yapı elde edilerek liç çözeltisinin altın tanelerine teması sağlanabilmektedir. Arsenopiritik cevherlerin kavrulmasında, ilk aşamada arsenik düşük sıcaklıklarda (425°C) arsenik trioksit gazı olarak uzaklaştırılmaktadır. İkinci aşamada kısmi olarak kavrulmuş cevher yüksek sıcaklıklarda (650°C) tamamen oksitlenerek hematite dönüştürülmektedir (Dunn ve Chamberlain, 1997; Lehman vd., 2000). Piritin ve arsenopiritin kavrulması esnasında oluşan reaksiyonlar Eşitlik 1.17-1.19'da verilmektedir:



Kavurma esnasında çeşitli mineraller farklı sıcaklıklarda oksitlendiklerinden sıcaklık kontrolü oldukça zordur. Yüksek sıcaklıklar hematitin tekrar kristallenmesine ve gözenekli yapısının bozulmasına neden olur. Bu durum, altının yapı içerisinde fiziksel olarak kapanım halinde kalmasına ve düşük siyanür liç verimlerine neden olmaktadır (Jin, 1991).

Stibnit, purustit, pirarjirit, tennantit ve tetrahedrit gibi sülfürlü mineraller siyanür liçinde altın ve gümüş verimlerini olumsuz etkileyebilmektedir (Gupta ve Mukherjee, 2000). Kavurma işlemi genellikle bu tip mineralleri içeren cevherdeki As, Sb ve sülfürü uzaklaştırmak için uygulanmaktadır. Bununla birlikte antimon içeren cevherlerin kavrulması esnasında bazı problemler yaşanmaktadır. Stibnitin kavrulması sırasında antimon, trioksite ( $Sb_2O_3$ ) oksitlenmekte ve fırın içerisinde tanelerin aglomerasyonuna sebep olmaktadır. Ayrıca antimon, değerli metaller ile siyanür çözeltisinde çözünmeyen alaşım (Ag-Sb antimon camı) oluşturmaktadır. Bu alaşım altın tane yüzeylerini kaplayabilmekte ve liç verimini düşürmektedir. Ayrıca oluşan  $SbO^+$  iyonlarının altın çözünmesini engellediği öne sürülmektedir (Millard, 2005). Espiell vd. (1986), arsenopiritik altın-gümüş cevherinin kavrulması ve sonrasındaki siyanür liçinde, doğrudan siyanür liçlerine göre benzer Au verimleri elde edilirken, daha düşük Ag verimleri ( $\leq 10\%$ ) elde edilmiştir. Bu sonuç, kavurmada gümüşün amorf demir hidroksit yapısında bulunmasıyla ilgili olabileceği belirtilmiştir. Böyle durumlarda kavurma ürünü kalsine sodyum hidroksit ile yıkanarak alaşımın kısmen çözünmesi sağlanmaktadır (Marsden ve House, 2006). Kavurma işleminden sonra elde edilen kalsine ürünlerin yıkanması siyanür liçinde altın verimini düşürecek şekilde tanelerin üzerini kaplayan bileşenlerin uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır. Bu amaçla sülfürik asit, sodyum karbonat, sodyum silikat, potasyum permanganat ve amonyum solüsyonları yıkama çözeltileri olarak kullanılmaktadır. Bu reaktiflere alternatif olarak su kullanımı ekonomik olmaktadır (Marsden ve House, 2006).

Sülfürlü minerallerin genel olarak mikrodalga enerjisi ile ısıtılmaları mümkün olduklarından, refrakter altın cevher ve konsantreleri mikrodalga ile kavrulabilmektedir. (Kingman ve Rowson, 1998; Nanthakumar vd., 2007; Amankwah ve Pickles, 2009; Pickles, 2009). Altın içeren cevherlerde yaygın bir şekilde bulunan saydam gang mineralleri mikrodalgayı geçirmesine rağmen, altın içeren sülfürlü mineraller mikrodalgayı adsorbe etmektedir. Yapılan çalışmalarda, mikrodalga ile arsenik ve sülfürün uzaklaştırılması sonucunda sülfürlü yapının hematite dönüşmesi sağlanmaktadır (Haque, 1999). Mikrodalga ön işleminde cevherin tane boyutu ve mikrodalga uygulama süresi altın kazanımını önemli şekilde etkilemektedir. Bu ön işlem sonrası siyanür liçinde altın kazanımının artması, pirit ve arsenopiritin oksidasyonu sonucu gözenekli bir hematit yapısının oluşmasıyla açığa çıkarılan kapanım halindeki altının siyanürle temasıyla gerçekleşmektedir (Al-Harashsheh ve Kingman, 2004).



Yapılan çalışmalarda, pirit ve arsenopirit içerisindeki kapanım halindeki altını açığa çıkarmak için yapılan kavurma işlemi ve sonrasındaki siyanür liç deneylerinde, doğrudan cevhere göre karşılaştırıldığında önemli verim artışları gözlenmektedir (Dunn vd., 1995; Dunn ve Chamberlain, 1997; Lehman vd., 2000). Liçten sonra katı örneklerin SEM analizlerinde hala bir miktar altının poroz yapıdaki kalsine içerisinde küçük tanecikler şeklinde çözünmeden kaldığı görülmüştür (Robinson, 1988; Gudyanga vd., 1999).

### 1.6.2. Basınç Oksidasyonu

Yüksek basınç altında, asidik veya alkali ortamlarda gerçekleştirilen ve başlıca oksitleyici olarak oksijenin kullanıldığı basınç oksidasyonu, refrakter altın cevherlerinin oksidasyonunda uygulanan başlıca yöntemlerden biridir (Thomas, 2005b; Iglesias ve Caranza, 1994). Basınç oksidasyonunda, sülfürlü mineraller yüksek sıcaklıklarda (170-225°C), 4-5 bölmeli bir otoklav içerisinde oksijenli ortamda basınç liçi (1800-2200 kPa) ile tamamen sülfatlı bileşiklere oksitlenmekte ve çözündürülmektedir. Otoklav içerisinde pirit ve arsenopirit başlangıçta ferrik, sülfat ve arsenat iyonlarına dönüştürülmektedir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Fleming, 1992; McMullen ve Thomas, 2002).

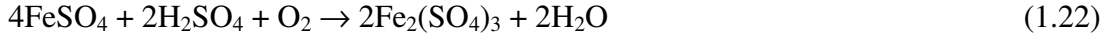
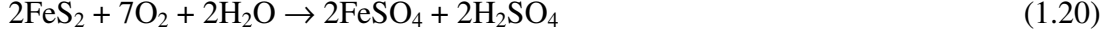
Basınç oksidasyonu ile ilgili olarak geliştirilmiş olan farklı prosesler aşağıda verilmektedir (Marsden ve House, 2006):

- Sherritt-Gordon Prosesi: 1800-2200 kPa basınç ve 170-190°C'de uygulanır.
- Arseno prosesi: 700kPa basınç, 60-120°C sıcaklıkta ve katalizör olarak nitrat kullanılmaktadır.
- 100-200°C sıcaklık aralığında alkali şartlarda gerçekleştirilen basınç liçi

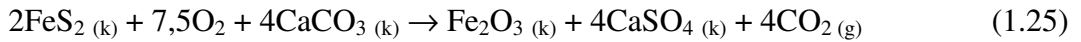
İçinde kapanım halinde altın bulunduran markazit veya arsenopirit gibi mineraller içeren cevher veya konsantreler için uygun olan Arseno Prosesi genel olarak 60-120°C sıcaklık ve 700 kPa oksijen basıncında gerçekleştirilmektedir (Jin, 1991). Proseste nitrik asit suda tamamen ayrılarak kuvvetli bir oksitleyici reaktif olan nitrat iyonuna ( $\text{NO}_3^-$ ) dönüşmekte ve oluşan nitrat iyonu diğer bir oksitleyici olan nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) oluşturmaktadır. Oluşan bu iyonlar sülfürlü mineralleri oksitlemektedirler (Marsden ve House, 2006).

Basınç oksidasyonunda gerçekleşen tepkimelerin hızı, oksijenin mineral yüzeyine kütle transferiyle kontrol edilmektedir. Bu yüzden daha ince boyuta öğütme ile mineral

yüzey alanının artırılması tepkime hızını artırmaktadır (Gudyanga vd., 1999). Liç hızını etkileyen başlıca parametreler ortamın sıcaklığı ve asitlik derecesidir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen başlıca tepkimeler Eşitlik 1.20-1.24'de verilmektedir (Demopoulos ve Pagangelakis, 1989).



Alkali ya da nötr şartlarda basınç oksidasyonu, yüksek karbonatlı (>%10  $\text{CO}_3^{-2}$ ) ve düşük sülfür içerikli (<%2) cevherler için 140-180 kPa kısmi oksijen basıncında ve 220°C sıcaklıkta uygulanmaktadır. Bu proses özellikle düşük sülfür içerikli cevherler için daha uygundur (Amankwah ve Pickles, 2009). Alkali basınç oksidasyon tesisinin kurulum maliyeti asidik basınç oksidasyonundan daha düşüktür. Fakat alkali basınç oksidasyonunda çözünmeyen demir oksit/hidroksit bileşikleri oluşabilmekte, altın ve sülfürlü minerallerin yüzeyini kaplayabilmektedir (Marsden ve House, 2006). Alkali basınç oksidasyonunda pirit için gerçekleşen tepkime Eşitlik 1.25'de verilmektedir (Thomas, 2005b).



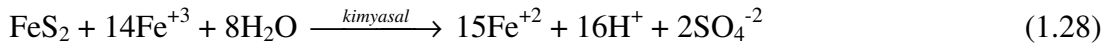
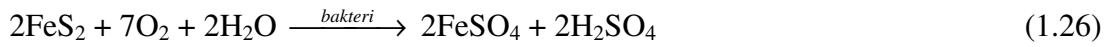
### 1.6.3. Biyooksidasyon

Biyooksidasyon, altının kapanım halinde bulunduğu sülfürlü minerallerin kristal yapısını bozundurmak amacıyla asidik çözeltilerde demir ve/veya sülfür oksitleyen *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* gibi mikroorganizmaların kullanıldığı bir yöntemdir (Prasad vd., 1991; Fleming, 1992; Brierley ve Brierley, 2001, Miller ve Brown, 2005). Bu tür bakteriler, gelişimlerini ve faaliyetlerini sürdürebilmek için gerekli olan enerjiyi sağlamak için  $\text{Fe}^{+2}$ 'yi ve/veya elementel sülfürü oksitleyerek cevherdeki metal bileşiklerini suda çözünen metal sülfatlara dönüştürmektedirler (Bosecker, 1997; Sand vd., 2001). Biyooksidasyon esnasında başlıca kontrol parametreleri pH, sıcaklık ve  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  transferidir (Amankwah ve

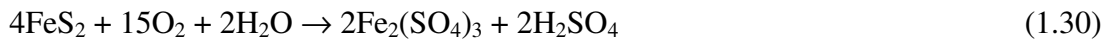
Yen, 2006; Çiftçi ve Akçıl, 2009a.b). Bakteriyel liç prosesinin ekonomikliği ve etkinliği büyük ölçüde bakterilerin aktivitesine, cevherin mineralojik ve kimyasal bileşimine bağlıdır (Akçıl ve Çiftçi, 2006).

Biyooksidasyon işleminde kapanım halinde altın içeren arsenopirit, piritten daha hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Sülfürlü minerallerin biyooksidasyonu esnasında meydana gelen başlıca reaksiyonlar Eşitlik 1.26-1.33'de verilmektedir (Demopoulos ve Pagangelakis, 1989; Iglesias ve Carranza, 1994).

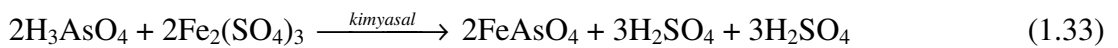
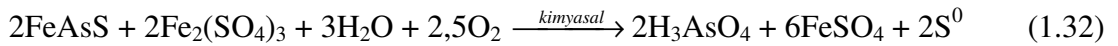
Piritin oksidasyonu:



Genel olarak denklem:



Arsenopirit oksidasyonu:



Altın içeren piritik ya da arsenopiritik cevherlerin biyooksidasyonu, karıştırmalı tank reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Biyooksidasyonda bakteriler için gerekli olan azot ve fosfor gibi bazı kimyasallar amonyum sülfat ve potasyum fosfatın ortama ilave edilmesiyle sağlanmaktadır (Amankwah vd., 2005; Çiftçi ve Akçıl, 2009b). Biyooksidasyon aşamasından sonra oksitlenmiş cevher ya da konsantre ters akımlı çöktürme tanklarında yıkanmakta, liç çözeltisi çöktürme tankında üst akım olarak taşarken altın içeren katı taneler çöktürme tankı alt akımından alınmakta ve pH ayarlanmasından sonra siyanür ile liç edilmektedir (Ubal dini vd., 1997; Curreli vd., 1997; Ubal dini ve Abbruzzese, 2000; Çiftçi ve Akçıl, 2010). Atık su asidik olup çok zehirli ve kanserojen etkisi olan arsenik

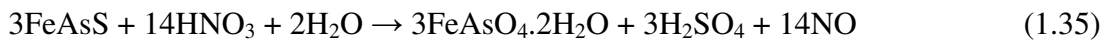
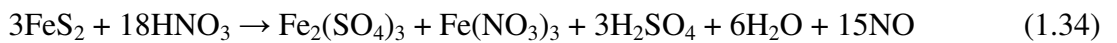
içermektedir (Çiftçi ve Akçıl, 2009b). Ferrik demirin yanı sıra diğer çözülmüş metaller kireçle pH'ın artırılması ile çöktürülmektedir.

Biyooksidasyonun düşük yatırım ve işletme maliyeti sağlaması, yüksek sıcaklık veya basınçlarda çalışan ekipmanlara ihtiyaç duymaması ve çevresel açıdan daha uygun olması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra düşük tepkime hızından dolayı oksidasyonun uzun zaman alması, düşük katı oranı kullanımı ve metallerin bakteriler üzerine toksik etkiye sahip olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Komnitsas ve Pooley, 1989; La Brooy vd., 1994; Çiftçi ve Akçıl, 2009a).

#### 1.6.4. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon yöntemlerinde cevherdeki sülfür matriksini bozundurmak amacıyla sülfür ( $S^{-2}$ ) bileşikleri sülfata ( $SO_4^{-2}$ ) veya elementel sülfüre ( $S^0$ ) dönüştürülerek kapanım halinde bulunan değerli metali açığa çıkarmak amaçlanmaktadır (Çiftçi ve Akçıl, 2009a). Ozon, permanganat, klor, Caro asidi (peroksimonosülfürik asit), hipoklorit, oksijen, hidrojen peroksit, nitrik asit ve ferrik demir gibi çeşitli oksitleyiciler refrakter altın cevherlerinin oksidasyonu için uygulanmaktadır (Jin, 1991). Reaktifin ve prosesin kurulum maliyeti ve çevresel kaygılar gibi etkenler bu yöntemlerin uygulanmasını sınırlamaktadır. Kimyasal oksidasyon yöntemleri laboratuvar veya pilot ölçekte uygulanmış olmasına karşın, tesis ölçekte uygulamaları bulunmamaktadır.

Kimyasal oksidasyon proseslerinden olan Nitrox ve Redox prosesleri genel olarak aynı olmakla birlikte çalışma sıcaklığı ( $90-110^{\circ}C$ ) ve basıncında ( $100-400$  kPa) farklılıklar bulunmaktadır (Demopoulos ve Pagangelakis, 1989; Beattie ve Ismay, 1990; Marsden ve House, 2006; Afidenyo, 2008). Bu proseslerde oksitleyici reaktif nitrik asit olup, nitrik asit proseste geri kazanılmakta ve tekrar kullanılabilir. Nitrox prosesinde, kalsiyum nitrat kullanılmaktadır (Jin, 1991). Nitrik asitin oldukça korozif yapısı sebebiyle bu asitin kullanıldığı prosesler altın endüstrisinde çok yaygın değildir (Fairley, 1998). Pirit ve arsenopirit için oksidasyon reaksiyonları Eşitlik 1.34 ve 1.35'de verilmektedir.



Proseste asitin geri dönüşümü, NO'nun nitrik asite tekrar oksidasyonu ile sağlanmaktadır (Eşitlik 1.36 ve 1.37).

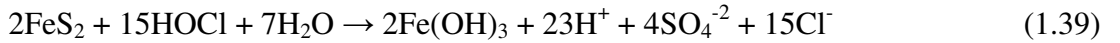


Artech/Cashman prosesi, arsenopiritik altın içeren cevher ya da konsantrelerin 110°C'de, 350 kPa basınçta, pH 1-2 ve 0,5-1 saat reaksiyon kalma zamanı çalışma koşullarında uygulanan bir prostedir (La Brooy vd., 1994; Çiftçi ve Akçıl, 2009a). Asidik klorür solüsyonunda reaktif olarak  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu kullanılmaktadır. Bu liç koşullarında arsenik, demir-kalsiyum çökeleği ile kararlı bir bileşiğe dönüştürülmektedir. Proseste korozyonu önlemek için titanyum ile kaplanmış otoklav kullanılmaktadır.

Oksitleyici özelliğe sahip olan klorun sulu çözeltisi sülfür ve karbon içeren cevherin oksidasyonunda kullanılabilir. Klor gazı, suda hidroklorik asit (HCl) ve hipokloröz asite (HOCl) kolay bir şekilde dönüşmektedir (Eşitlik 1.38) (Arslan ve Duby, 1997 ve 2003).



Klor oksidasyonu etkin olarak hipokloröz asitin aktivitesinin en yüksek olduğu pH 3-5 aralığında ve 50-60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Marsden ve House, 2006). Proseste, klorun aşırı tüketimi nedeniyle yüksek sülfür ve karbon içeren cevherler için uygun olmamaktadır. Pirit aşağıdaki eşitlikteki (Eşitlik 1.39) gibi hipokloröz asitle tepkimeye girmektedir.



Ayrıca klor gazının oldukça zehirli olması, proses atık gideriminin çok pahalı bir yöntem oluşu, klorun maliyeti, korozif yapısı ve prosesin çevresel gereklilikleri bu yöntemin kullanımını sınırlandırmakta ve günümüzde bu prosesin uygulandığı bir tesis bulunmamaktadır (Çiftçi ve Akçıl, 2009a).

### 1.6.5. İnce Öğütme ve Mekanik Aktivasyon

Cevher veya konsantrelerinin öğütülmesi altın ve altın içeren minerallerin serbestleşmesi için gerekli olan bir işlemdir. Gerekli öğütmenin derecesi altının serbestleşme derecesine, altınla birlikte bulunan minerallerin yapısına ve uygulanacak kazanım yöntemine bağlıdır (Marsden ve House, 2006).

Refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesinde ince öğütme (<10 µm) diğer ön oksidasyon işlemlerine alternatif olabilmektedir. Özellikle sülfürlü mineral matriksinde kapanım halinde bulunan altının açığa çıkarılmasında kullanılan kavurma işlemine gerek kalmadan çevresel ve ekonomik kazanç sağlayacağı düşünülmektedir (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2003). İnce öğütmenin amacı refrakter tipteki çok ince altın tanelerine liç reaktifinin temasını sağlamaktır. İnce öğütme geleneksel öğütme ekipmanlarının daha iri öğütücü ortam kullanımından dolayı gerçekleşmemektedir (Dikmen ve Ergün, 2004). Ancak karıştırmalı değirmenlerde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerjinin çok yüksek olması nedeniyle 10 µm'nin altında bile ekonomik öğütmeler yapmak mümkündür (Jankovic, 2003; Gao ve Holmes, 2008).

Bu amaçla değişik tipte karıştırmalı değirmenler ince öğütme amacıyla kullanılmaktadır. Karıştırmalı değirmenler, karıştırıcı (stirrer) tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Karıştırıcılar; diskli, pinli ve halkalı olmak üzere üç şekilde adlandırılırlar. Bu değirmenler yatay veya dikey ve yaş veya kuru olarak uygulanmaktadırlar (Kwade, 1999). Düşük karıştırma hızlarında (<6 m/sn) üretilen ilk ekipmanlar aşındırıcı (attritor) olarak adlandırılmakta ve çoğunlukla flotasyon öncesinde mineral yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla kullanılmaktaydılar. İlerleyen yıllarda değirmen gövdesinin boy/çap oranının artmasına paralel olarak yüksek karıştırma hızına sahip değirmenler de geliştirilmiştir (Tablo 1.5). Dünya'da cevher hazırlama alanında kullanılan bir çok karıştırmalı değirmen mevcuttur. Bunlar düşük ve yüksek hızlı değirmenler olarak iki kısma ayrılmaktadır. Düşük hızlı değirmenler 3 m/s hızda yaklaşık 15 µm (d<sub>80</sub>), yüksek hızlı değirmenler ise 15 m/s hızda yaklaşık 5 µm (d<sub>80</sub>) tane boyutuna cevherleri öğütebilmektedirler (Tablo 1.6).

Tablo 1.5. Karıştırılmalı değirmenler ve üretici şirketleri (Parry vd., 2006; Gao vd., 2006).

Üretici Şirketler	Açıklama
1. Metso Mineral a. Vertimill b. Agitated Mill (SAM) c. Stirred Media Detritor	Metso üç farklı düşük hızlı karıştırılmalı değirmen üretmektedir.
2. Kubota	Japonya'da Kubota Tower değirmeni üretmiştir. İlk düşük hızlı karıştırılmalı değirmendir. Dünya'da baz metal madenciliğinde yeniden öğütme olarak pek çok uygulaması bulunmaktadır ( $d_{80} < 15 \mu\text{m}$ ).
3. ANI Metprotech	ANI Metprotech diğer bir düşük hızlı değirmendir. Değirmende en büyük problem karıştırıcıda oluşan aşınmadır.
4. Union	ABD'de üretilen ilk düşük hızlı karıştırılmalı değirmendir. Daha çok boya, kozmetik ve çimento endüstrilerinde kullanılmaktadır.
5. Mount Isa Mines ve Netzsch GmbH	Mount Isa Mines ve Netzsch GmbH Almanya'da Isamill'i geliştirmişlerdir.

Tablo 1.6. Karıştırılmalı değirmenlerin karşılaştırılması (Lichter ve Davey, 2006).

Parametre	Düşey Değirmenler		Yatay Değirmen
	Tower/Verti Mill	Pin Stirrer Mill	Isa Mill
Güç, kW/m <sup>3</sup>	20-40	50-100	300-1000
Ürün boyutu, $d_{80}$ , $\mu\text{m}$	15-30	10-20	2-15
Katı akışı, t/saat	$\cong 100$	<100	<100
Ortam boyutu, mm	9-20	3-9	0,6-5
Su soğutma	yok	var	var
Sınıflandırma	Gerekli, hidrosiklon	Tercihen	Gerekli değil
Şaft dönme hızı, m/sn	3	11	20
Besleme tane boyutu, $\mu\text{m}$	<3000	<50	30-300

Cevherlerin ince öğütülmesi sırasında oluşan üç farklı mekanizmadan bahsetmek mümkündür (Baláz, 2003).

- Serbestleşme etkisi (yeterince yüzey alanı oluşturmak ve kapanım haldeki altını açığa çıkarmak)
- Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasını uzaklaştırılması
- Mekanik aktivasyon etkisi

Mekanik aktivasyon cevher hazırlama ve ekstraktif metalurjide büyük öneme sahiptir. Mekanik aktivasyon terimi mekanik enerji ile etkilenmiş ve sistemin kimyasal reaktivitesinde artış sağlanmış prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır. Mekanokimyasal liç ise öğütme ile liç işlemlerinin bir arada yapılmasıdır. Minerallerin kristal kafesindeki bağların kopması aktivasyon enerjisinde azalma ve liç hızında artışa sebep olmaktadır (Baláz, 2000; Welham, 2001a,b; Godocikova vd., 2002a,b; Mulak vd., 2002). Mineraller aşırı öğütmeye maruz bırakıldıklarında spesifik yüzey alanı artışının yanında oluşan mekanik aktivasyondan dolayı sonraki liç prosesini etkileyecek olan kimyasal ya da fizikokimyasal dönüşümlere maruz kalırlar (Baláz vd., 1995). Örneğin piritin öğütülmesi sonucunda demir sülfatın oluşması ile demirin çözülebilirliği artmaktadır. Bu durum sonucunda refrakter tip cevherlerde kapanım haldeki altının kazanımı mümkün olabilmektedir. Kavurma gibi proseslerdeki SO<sub>2</sub> gaz problemi mekanik aktivasyon işleminde yaşanmamaktadır (Baláz, 2003).

Mekanik aktivasyon ile altın içeren sülfür konsantrelerin siyanürle liçi eski Sovyetler Birliği'ndeki Irigetmet'de detaylı olarak incelenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrası siyanür liç süresinin azaldığı ve sülfürlü minerallerin mekano-kimyasal bozunmadan dolayı reaktivitelerinin artmasıyla siyanür tüketiminin arttığı bulunmuştur (d<sub>90</sub>: 20-40 µm). Sürekli çalışan dikey bir değirmende yapılan öğütmelerde siyanürle çözündürme süresi 3 kat azalırken, altın kazanma verimi %11 artmıştır (Baláz, 2000).

ACTIVOX prosesi, kavurma ve bakteri liçi ile sülfürlü konsantrelerin ön oksidasyon işlemine alternatif olarak Avustralya'da geliştirilmiştir. Proses, flotasyon konsantrelerinin ve kavurma ürünlerinin karıştırmalı değirmende ince öğütülmesi (d<sub>80</sub>: 10 µm) ile mekanik aktivasyonunu (0,5-1 saat) takiben otoklav içerisinde basınç altında (<900 kPa, <100°C) çözündürme işleminden oluşmaktadır. Ayrıca pentlantit konsantrlerinden nikel, kalkopirit konsantrelerinden bakır ve refrakter altın konsantrelerinden altın kazanımı için de uygulanmaktadır (Palmer ve Johnson, 2005; Baláz vd., 2010). Daha düşük basınç ve sıcaklığın yeterli olması nedeniyle geleneksel basınç oksidasyonuna göre daha basit ve daha ucuz bir prosestir (Corrans, 1992; La Brooy vd., 1994).

Endüstriyel olarak uygulanan LURGI-MITTERBERG prosesinde titreşimli değirmende mekanik aktivasyon ile kalkopiritin çözülebilirliği artırılmakta ve 300 kWh/t enerji tüketimiyle bakır kazanım verimi >%90 değerinde gerçekleşmektedir. Liç işlemi 1-2 MPa basınçta ve 2 saat kalma zamanıyla gerçekleştirilmektedir. Kısmen çözünen demir otoklavda arsenik, antimon, bizmut ve diğer kirleticilerle birlikte çökeltmekte ve katı atıkta

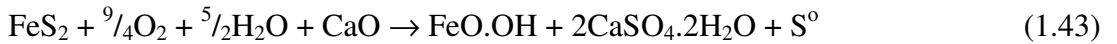
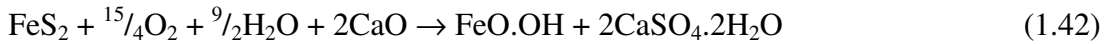
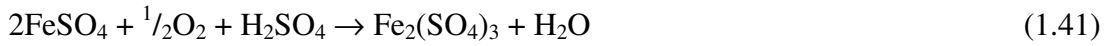
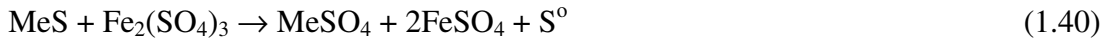


kalmaktadır. Basınç liçinden elde edilen çözelti katı sıvı ayırmasını takiben elektroliz edilecek şekilde saflaştırılmaktadır (Baláz, 2003).

METPROTECH firması tarafından yapılan çalışmalarda altın içeren cevher ya da konsantrelerinin ince öğütülmesi ile birlikte siyanür liçi araştırmıştır. İlk olarak 1988 yılında altın içeren kalsinelerin öğütülmesi ( $d_{50}$ : 3  $\mu\text{m}$ ) için uygulanmıştır. Daha sonraki on yıl içerisinde Afrika'da uygulanmış ve Avustralya ve Yeni Zelanda'da 400 kW gücünde, iç hacmi 6000 litreye çıkabilen değirmenler kurulmuştur (Baláz, 2000).

Tetrahedrit ((Cu,Ag)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) mineralinin liçinde düşük Cu ve Ag kazanımları elde edilmektedir. MELT Prosesi, tetrahedrit mineralinin karıştırılmalı değirmenlerde mekanokimyasal çözündürmesi işlemidir. Proseste hem öğütme hemde alkali sülfür liçi ile çözündürme işlemleri birlikte gerçekleşmektedir. Proses, laboratuvar ve yarı endüstriyel karıştırılmalı değirmenlerde geliştirilmiş ve daha sonra Slovakya'da pilot ölçekte bir tesiste uygulanmıştır. Mekanokimyasal liçi takiben katı sıvı ayırımından sonra Sb ve As çöktürülmektedir (Baláz, 2003).

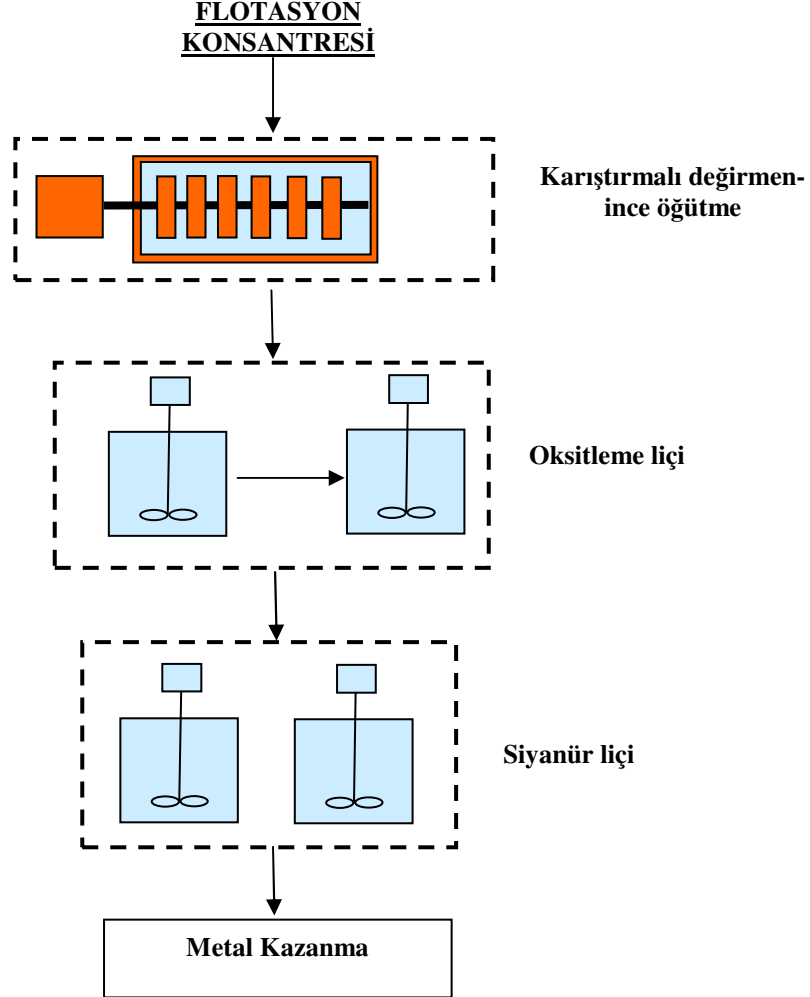
ALBION Prosesi refrakter altın cevherlerinin oksidasyon proseslerine alternatif olarak 1993 yılında geliştirilmiştir. Proses, IsaMill karıştırılmalı değirmen ile sülfürlü mineral flotasyon konsantresinin ince öğütülmesi ve atmosferik basınç altında oksidasyonu aşamalarını içermektedir (Şekil 1.10). Oksidasyon aşaması, sülfitleri elementel sülfüre oksitlemek için, karıştırılmalı tanklarda sisteme oksijen verilerek atmosferik basınçta yapılmaktadır. Altın içeren piritik cevher alkali şartlarda, arsenikli cevher ya da konsantre ise asidik şartlarda oksidasyon işlemine maruz bırakılmaktadırlar. Albion prosesinde gerçekleşen temel reaksiyonlar Eşitlik 1.40-1.44'de verilmektedir.



ALBION prosesi, düşük işletme ve yatırım maliyetleri, duraylı çevresel atık eldesi, daha düşük siyanür tüketimi ve basit proses kontrolü gibi avantajlarından dolayı bakteri ve basınç oksidasyonuna göre daha avantajlı olmaktadır. ALBION prosesinin bakteri ve basınç oksidasyonu gibi alternatif proseslerle karşılaştırmalı yapılan çalışmalarda,

ALBION prosesinde elde edilen %92 Au ve %75 Ag kazanımları, basınç ve bakteri oksidasyonu göre daha düşük yatırım maliyetleri ve benzer işletme maliyetleriyle birlikte elde edilebileceği görülmüştür (Hourn, vd., 2008).

1984 yılında Sunshine Mining şirketi antimon, bakır ve gümüş içeren kompleks sülfür konsantrelerinin hidrometalurjik kazanımında yeni bir proses olan SUNSHINE prosesini geliştirmiştir. Öğütme işlemi tüp değirmende tane boyutu  $<10 \mu\text{m}$  ( $d_{80}$ ) olacak şekilde yapılmaktadır. Proses, sülfür konsantresinin nitrik ve sülfürik asitle birlikte oksijen basıncı altında liç işlemlerini içermektedir. Bu aşamadan sonra tetrahedritten alkali liçi (280-300 g/L  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $104^\circ\text{C}$ ) sonrasında metaller kazanılabilmektedir (%95 Sb ve %60 As) (Anderson ve Krys, 1993; Baláz vd., 1995; Baláz, 2000).



Şekil 1.10. Albion prosesi akım şeması (Hourn vd., 2008).

Dünya’da bazı altın tesisinde, IsaMill ve SMD karıştırmalı değirmenler kullanılarak (2-3 mm öğütücü ortam) refrakter altın cevherlerinin tane boyutunun 10-15  $\mu\text{m}$ ’ye ( $d_{80}$ ) küçültülmesiyle altın verimleri arttırabilmektedir (Ellis, 2003; Davey, 2006 ve 2010; Sayiner vd., 2010). Corrans ve Angove (1991), pirit ve arsenopirit gibi sülfürlü mineral matriksinde kapanım halde bulunan altının kazanılmasında ince öğütmenin (2-3  $\mu\text{m}$ ) uygulanmasıyla önemli verim artışlarının elde edilebileceğini göstermiştir. Avustralya’nın en büyük altın üreticisi olan Kalgoorlie Consolidated altın madeni (KCGM) toplam kapasitesi 20 t/saat olan iki ince öğütme devresinde refrakter altın cevheri flotasyon konsantresini kavurmaya alternatif olarak değerlendirmektedir (Deschênes, 2005). Yatay karıştırmalı IsaMill değirmende ince öğütme için 6 mm boyutunda silis kumu öğütücü ortam olarak kullanılmaktadır. Liç devresine uygun tane boyutu beslemesi yapmak için ( $d_{80}$ : 10  $\mu\text{m}$ ) değirmen siklon ile birlikte kapalı devre çalıştırılmaktadır. Öğütme tane boyutu 11-12  $\mu\text{m}$  olmakta ve altın kazanma verimi %75’den %90’a çıkarılabilmektedir (Ellis, 2003). 12-15 kg/t olan siyanür tüketimi yeni durumda azalarak 3,5-4 kg/t değerinde gerçekleşmiştir.

Son yıllarda geliştirilen karıştırmalı değirmeler ile ince öğütülmüş minerallerin çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi bazı araştırmacı tarafından incelenmiştir (Welham, 2001c; Ficeriová vd., 2002). Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilen bileşiklerin oluşması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi ve reaksiyon sürelerinin kısalması mekanik aktivasyonun temel avantajlarıdır. Welham (2001c) yaptığı çalışmada, saf pirit, arsenopirit ve altın içeren pirit-arsenopirit konsantresi (128 gr/t Au), mekanik olarak inert ve oksitleyici bir ortamda laboratuvar tip bilyalı değirmende öğütülmüştür. Pirit oksijen ortamında 100 saat öğütme sonunda  $\text{FeSO}_4$ ’e, arsenopirit ise  $\text{As}_2\text{O}_3$  ve  $\text{FeSO}_4$ ’e oksitlenmiştir. Bunun sonucunda kapanım haldeki altının siyanür liçiyle kazanımı mümkün olabilmıştır. Ficeriová vd. (2002), karıştırmalı bilyalı değirmende mekanik olarak aktive edilmiş Cu-Pb-Zn konsantresinden (353 gr/t Au ve 170 gr/t Ag) tiyosülfat liçi (0,5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ +10 gr/L  $\text{CuSO}_4$ ) ile altın kazanımını araştırmışlardır. Mekanik aktivasyon sonucu ( $d_{50}$ : 4,5  $\mu\text{m}$ ) konsantredeki fizikokimyasal dönüşümlerden dolayı altın kazanımında (%99 Au verimi) ve liç hızında artış gerçekleşmiştir.

### 1.6.6. Alkali Sülfür Liçi

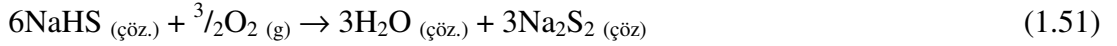
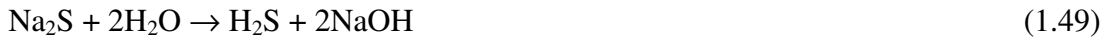
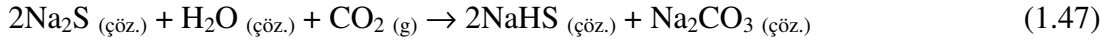
Refrakter cevher ya da konsantrelerin siyanür liçinden önce mineralojik özelliklerine bağlı olarak kavurma, biyooksidasyon, basınç liçi ve ince öğütme gibi ön işlemlerin yanında alkali sülfür ön işlemi de kullanılmaktadır. Purustit, pirarjirit, tennantit ve tetrahedrit gibi gümüş içeren sülfürlü mineraller de siyanür liçindeki düşük gümüş verimlerinden ( $\leq 10\%$ ) dolayı refrakter özellik göstermektedirler (Baláz, 2000). Bu mineraller aynı zamanda altın da içerebilmektedir. Tetrahedrit (Baláz vd., 1998 ve 2003), stibnit (Ubal dini vd., 2000), enarjit (Baláz vd., 2000; Curreli vd., 2009) ve jamesonit (Baláz ve Achimovičová, 2006) gibi mineralleri içeren cevher ya da konsantrelerden sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ve sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) içeren alkali sülfür çözeltilerinde antimon ve arsenik çözünmektedir (Tablo 1.7). Alkali sülfür liçi sonunda kompleks sülfürlü cevher ya da konsantrelerinden Sb, As, Sn ve Hg gibi elementlerin çözünmesiyle birlikte geride yapısı bozunmuş ve sonraki liç aşamasında çözülebilir hale gelmiş bir katı kısım kalmaktadır. Bu ürün daha sonra siyanür ve alternatif reaktiflerle birlikte içerisindeki değerli metalleri kazanmak için liç edilmektedir. Alkali sülfür liçi, çoğu metallerin çözünmemelerinden dolayı antimon veya arsenik için yüksek seçicilik sağlamaktadır (Anderson ve Krys, 1993).

Tablo 1.7. Ag-Sb-As içeren cevher veya konsantrelerin alkali sülfür liçi uygulamaları

Mineral	Formül	İşlem	Referans
Tetrahedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Sb uzaklaştırma	Baláz vd., 1998; Awe ve Sandström, 2010
Tennantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	As uzaklaştırma	Baláz vd., 2003
Stibnit	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Sb uzaklaştırma	Ubal dini vd., 2000
Purustit	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	As uzaklaştırma ve Ag kazanımı	Baláz, 2000
Pirarjirit	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	Sb uzaklaştırma ve Ag kazanımı	Baláz, 2000
Jamesonit	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{12}$	Sb uzaklaştırma	Baláz ve Achimovičová, 2006
Enarjit	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	As uzaklaştırma ve Cu kazanımı	Curreli vd., 2009
Andorit	$\text{Sb}_3\text{PbAgS}_6$	-	-
Zinkenit	$\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$	-	-

Alkali sülfür liç sisteminde  $\text{pH} \leq 12$ 'de  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in ayrışması (Eşitlik 1.45-1.51) ve oluşan  $\text{S}^{-2}$  iyonlarının hidrolizi (Eşitlik 1.52-1.55) aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir (Baláž vd., 1999; Ubaldini vd., 2000; Delfini vd, 2003; Smincáková ve Komorová, 2005; Smincáková, 2009). Hidroliz sonucunda ortamda As/Sb sülfürleri mineralleri çözecek kadar yeterince  $\text{S}^{-2}$  iyonları bulunmamaktadır.

$\text{Na}_2\text{S}$  ayrışması:



$\text{S}^{-2}$  iyonlarının hidrolizi:

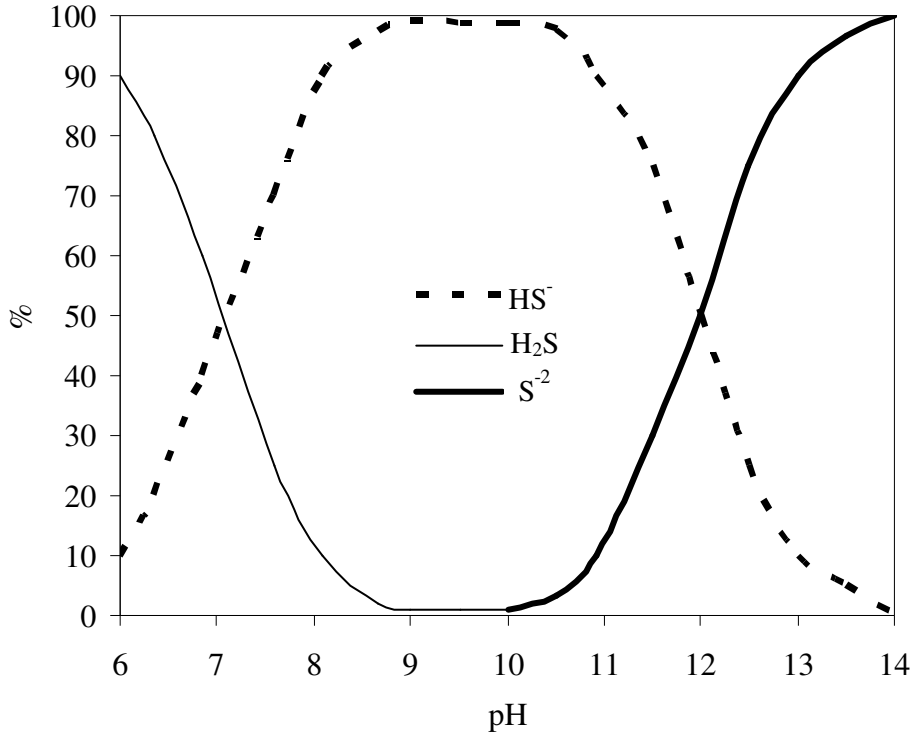


Alkali sülfür liç çözeltilerinde kararlı antimon veya arsenik sülfür kompleksleri oluşması için uygun bir NaOH miktarının ilavesi gereklidir (Anderson ve Kryš, 1993; Filippou vd., 2007). Düşük pH'larda  $\text{Na}_2\text{S}$  den oluşan NaHS,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , antimon ve arsenik minerallerinin liçini engellemektedir. Yüksek indirgeyici ortam oluşturan sodyum hidrosülfür (NaHS) ve sülfür iyonlarının hidrolizini engellemek için çözeltilerin pH'sını  $>12,5$  yapmak için NaOH kullanılmaktadır. Eğer ortamda NaOH varsa  $\text{S}^{-2}$  oluşturacak şekilde ayrışma gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.56). Böylece konsantre ya da cevherlerden antimon ya da arsenik gibi mineralleri çözecek şekilde yüksek  $\text{S}^{-2}$  iyon konsantrasyonu sağlanmaktadır (Tongamp vd., 2009 ve 2010).

$S^{2-}$  iyon hidrolizinin engellenmesi:



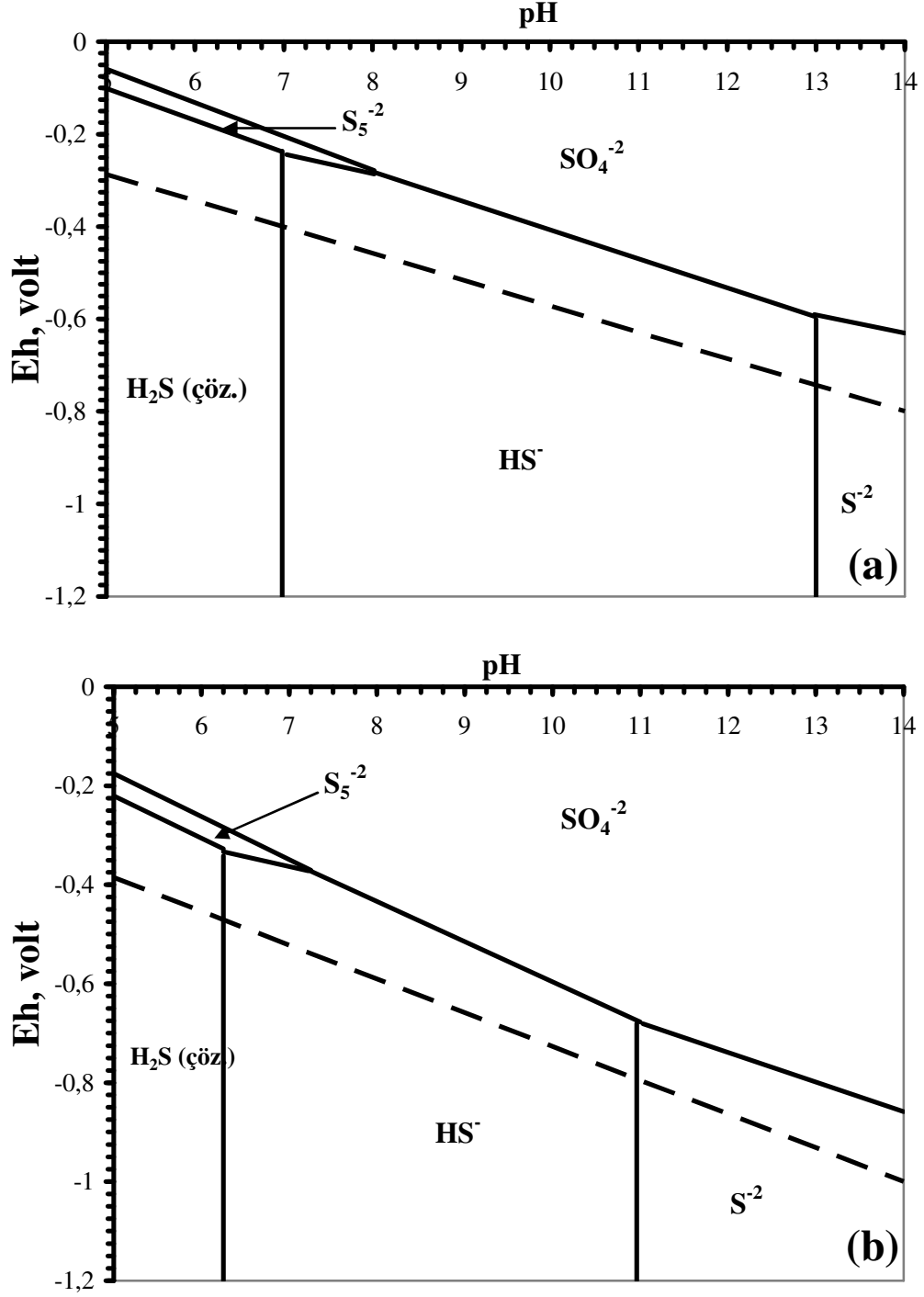
$Na_2S$  olarak çözeltiliye ilave edilen toplam  $S^{2-}$  miktarından pH'a bağlı olarak oluşan  $H_2S$ ,  $HS^-$  ve  $S^{2-}$  konsantrasyonlarının değişimini Şekil 1.11'de gösterilmektedir. NaOH ilavesiyle  $pH \geq 10$ 'da sülfür iyonlarının konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmakta ve  $pH > 12$ 'de hidrolizi önleyerek çözünme reaksiyonları için ortamda  $S^{2-}$  iyonlarının varlığını korumaktadır. Aynı sonuç çözeltiliye pahalı olan  $Na_2S$ 'in daha büyük miktarlarındaki ilavesiyle de elde edilebilir (Curreli vd., 2009). Ayrıca güçlü bir alkali ortam, daha pahalı sodyum sülfürün tüketimini azaltmak için gereklidir (Awe ve Sandström, 2010).



Şekil 1.11. pH'a bağlı olarak suda  $H_2S$ ,  $HS^-$  ve  $S^{2-}$  konsantrasyonlarının değişimi (Delfini vd, 2003; Awe ve Sandström, 2010).

Awe ve Sandström (2010), çözeltili pH'ına bağlı olarak liç esnasında sülfür iyonlarının davranışını araştırmak için bilgisayar programı kullanarak  $25^\circ C$  ve  $105^\circ C$  sıcaklıklarda S- $H_2O$  sistemi için bir Eh-pH diyagramı oluşturmuştur (Şekil 1.12). Daha düşük redoks potansiyelinde,  $25^\circ C$  de  $pH \geq 13$ 'de ve  $105^\circ C$  de  $pH \geq 11$ 'de  $S^{2-}$  iyonunun

baskın olduğu görülmüştür. Bu durum, çözeltideki  $S^{2-}$  nin  $HS^-$  e dönüşmesini engellemek için düşük sıcaklıkta daha yüksek NaOH konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulacağını göstermektedir. Böylece çözülebilir sülfür komplekslerini oluşturarak antimon ve arsenik gibi mineralleri çözmek mümkün olacaktır (Filippou vd., 2007).



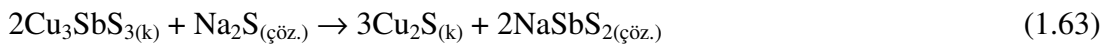
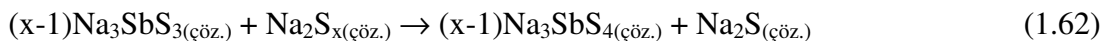
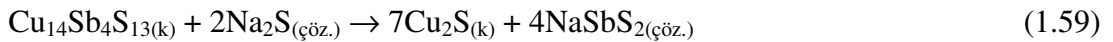
Şekil 1.12. a) 25°C'de ve b) 105°C'de S-H<sub>2</sub>O sisteminin Eh-pH diyagramı (Awe ve Sandström, 2010).

- Antimon minerallerinin çözünmesi

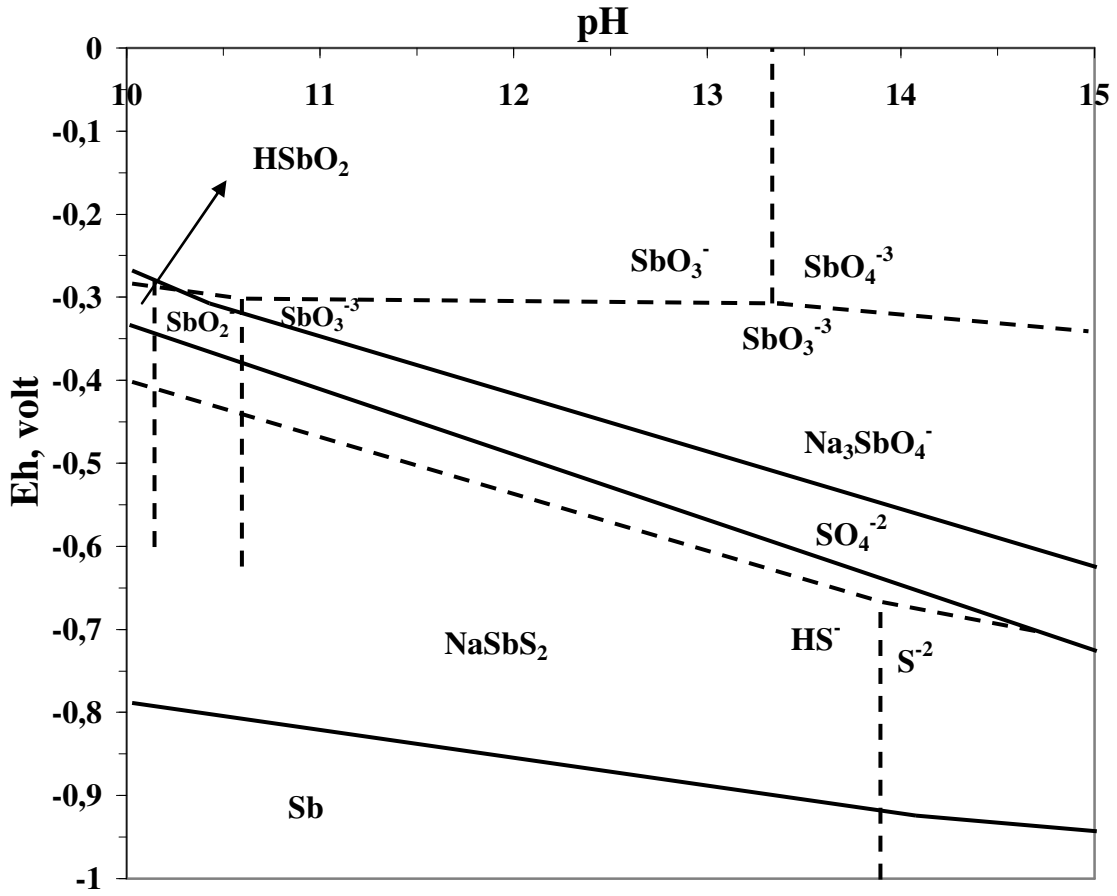
Alkali metallerin sülfürleri (örneğin  $\text{Na}_2\text{S}$ ), çözülebilir kompleks tuzları oluşturacak şekilde stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ve tetrahedrit  $[(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} (\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Hg})_2 (\text{Sb}, \text{Bi}, \text{As})_4\text{S}_{13}]$  ile reaksiyona girebilmektedir. Liç sisteminde sülfür, suda çözülebilir anyonik formda antimon ile pek çok kompleks ( $\text{NaSbS}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{Sb}_4\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ) oluşturabilmektedir (Şekil 1.13) (Anderson ve Krys, 1993; Baláž vd., 1995; Baláž, 2000; Ubaldini vd., 2000; Smincáková ve Komorová, 2005; Baláž ve Achimovičová, 2006; Filippou vd., 2007; Curreli vd., 2009; Smincáková, 2009; Awe ve Sandström, 2010).  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{NaOH}$  ile alkali sülfür liçi gümüş içeren antimon ve arsenik sülfür tuzlarının çözünmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir (Baláž vd., 2003). Sülfür ortamında stibnitin çözünmesi aşağıdaki Eşitlik 1.57-1.58'de verilmektedir.



Tetrahedrit mineralinin sodyum sülfür ile çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlarda (Eşitlik 1.59-1.62) verilmektedir (Baláž vd., 1998; Baláž ve Achimovičová, 2006). Liçten sonra kalkozin ya da kovellin gibi bakır ürünleri oluşurken, antimon reaksiyon şartlarına ve besleme bileşimine bağlı olarak tiyoanyon kompleksleri (tiyoantimonit- $\text{SbS}_3^{-3}$ , tiyoantimonat- $\text{SbS}_4^{-3}$ ) olarak çözümler (Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010). Trivalent antimon ( $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ), polisülfürlerin varlığında pentavalent ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ ) forma oksitlenirler (Eşitlik 1.62). Aynı şekilde alkali sülfür çözeltilerinde skinnerit ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ) ve jamesonit ( $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ) de çözünmektedir (Eşitlik 1.63 ve 1.64) (Ubaldini vd., 2000).







Şekil 1.13. Sb-Na-S-H<sub>2</sub>O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C, 0,5 mol/L Sb, 3 mol/L S<sup>0</sup>) (Anderson ve Krys, 1993).

Awe ve Sandström (2010), tetrahedrit (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) içeren kompleks sülfür konsantrasyonundan alkali sülfür liçiyile (0,76-1,89 mol/L Na<sub>2</sub>S.3H<sub>2</sub>O ve 0,75-1,5 mol/L NaOH, 84-105°C) antimon ve arseniğin seçimli olarak çözdürmüşlerdir (%90 Sb). Liç katısındaki tetrahedritin bakır içeriğinin ortalama Cu<sub>1,64</sub>S formülüyle bakır sülfite dönüştüğünü göstermişlerdir.

Altın ya da gümüş içeren sülfür cevherlerinin alkali sülfür liçi ve sonrasında siyanür liçiyile altın veya gümüş kazanımı için bazı çalışmalar yapılmıştır. Ubaldini vd. (2000), altın içeren refrakter stibnit cevherinden (30 gr/t Au) alkali sülfür liçi (20 gr/L Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O, 20 gr/L NaOH) ile antimon çözdürülmesi (%90 Sb) ve sonrasında siyanür liçi ile %80,1 altın kazanımını elde etmişlerdir (ön işlem yapmadan %33 Au). Elektroliz ve adsorpsiyon aşamaları sonucunda cevhere göre toplam %75 Au ve %75 Sb kazanılabilmektedir.

Alkali sülfür liçi (300 gr/L Na<sub>2</sub>S, 53 gr/L NaOH) ve karıştırmalı değirmenlerde mekanik aktivasyon ile birlikte (mekano-kimyasal), gümüş içeren tetrahedrit

konsantresinden 84-96°C sıcaklıklarında %99,6 Sb ve %92,3 As çözünmeleri gerçekleştirilmiştir (Baláz vd., 1995 ve 1998). Tetrahedrit, jamesonit ve enarjit konsantrelerinden yörüngesel (planetary) değirmen içerisinde mekanik aktivasyon sonrasında alkali sülfür liçiyile (100 gr/L Na<sub>2</sub>S, 20 gr/L NaOH) %90 Sb ve %98 As çözünmeleri gerçekleştirmiştir (Baláz ve Achimovičová, 2006; Baláz vd., 2000). Mekanik aktivasyon ve liçten sonra enarjitin kovelline (CuS) dönüştüğü görülmüştür.

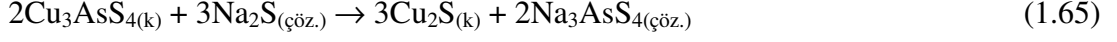
Ficeriová vd. (2005a.b), gümüş içeren kompleks sülfür konsantresinin karıştırmalı değirmen içerisinde mekano-kimyasal alkali liçi (80 gr/L Na<sub>2</sub>S, 50 gr/L NaOH) ön işlem sonrasında amonyum tiyosülfat liçiyile [74 gr/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], 50 gr/L CuSO<sub>4</sub>] Ag kazanımı araştırmışlardır. Konsantredeki tetrahedritin (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) bozundurulduğu ön işlem uygulanmadan Ag verimi %6 iken, ön işlem + tiyosülfat liçi sonucunda 3 dk. içinde Ag verimi %99 olarak gerçekleşmiştir. Baláz vd. (2003), gümüş içeren kompleks sülfür tetrahedrit konsantresinin karıştırmalı değirmen içerisinde 90°C sıcaklıkta mekano-kimyasal alkali liçi (80 gr/L Na<sub>2</sub>S ve 50 gr/L NaOH) ön işleminde tiyoüre liçiyile (10 gr/L CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 5 gr/L Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 10 gr/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gümüş kazanımı araştırmışlardır. Ön işlem uygulanmadan verim %5 Ag iken, ön işlem+tiyoüre liçi sonucunda 10 dk. içinde %90 Ag verimi elde edilmiştir.

Alkali sülfür liçinin, altın ya da gümüş içeren sülfürlü minerallerin liçi dışında kolemanit cevherinden arsenik uzaklaştırılmasında kullanımıyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Delfini vd. (2003) kolemanit cevherinden elde edilmiş olan arsenik içeren borojipsin alkali sülfür liçini araştırmışlardır. Optimum şartlar altında %90'a kadar arsenik uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

- Arsenik minerallerinin çözünmesi

Alkali sülfür liçi, cevher ya da konsantrelerden arseniğin çözüldürülmesi için de seçimli bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Arsenopirit (FeAsS) hariç pek çok arsenik sülfür mineralleri alkali sülfür çözeltilerinde çözülebilirler. Arsenik, reaksiyon şartlarına ve besleme bileşimine bağlı olarak tiyoanyon kompleksleri (tiyoarsenit-AsS<sub>3</sub><sup>-3</sup>, tiyoarsenat-AsS<sub>4</sub><sup>-3</sup>) olarak çözünürler (Achimovičová vd., 1999; Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010). Arsenik içeren minerallerin alkali sülfür liçiyile çözünme reaksiyonları aşağıda Eşitlik 1.65-67'de verilmektedir (Achmovičová vd., 1999; Baláz vd., 1999; Delfini vd, 2003; Baláz ve Achimovičová, 2006). Enarjit (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) konsantrelerinden alkali sülfür

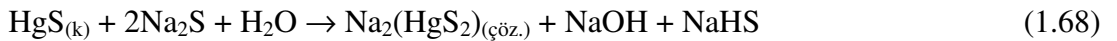
liçiyle arsenik uzaklaştırılması gerçekleştirilmekte ve enarjit  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'e dönüşmektedir (Baláz ve Achimovičová, 2006; Filipou vd., 2007; Tongamp vd., 2009; Curreli vd., 2009).



Tongamp vd. (2009), NaHS ve NaOH (50-200 gr/L) çözeltilisi kullanarak  $80^\circ\text{C}$ 'de enarjit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) içeren cevher ve konsantresinden 3 saatlik liç sonrasında  $\geq 90\%$  arsenik uzaklaştırılması gerçekleştirmişlerdir. Enarjitten arseniğin uzaklaştırılması sonucunda geride  $\text{Cu}_2\text{S}$  katı fazının kaldığı belirlenmiştir. Bir diğer çalışmalarında NaHS-NaOH çözeltilisiyle (0,68-1,35 mol/L  $\text{S}^{-2}$  ve 1,25 mol/L  $\text{OH}^-$ ) enarjitten arseniğin çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Konsantreden arseniğin tamamının 60-120 dk. içerisinde çözeltiliye alınabileceğini göstermişlerdir (Tongamp vd., 2010). Curreli vd. (2009), altın içeren enarjit cevherinden elde edilen flotasyon konsantresinden alkali  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltilisiyle (0,05-0,42 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  ve 1,25-3,75 mol/L NaOH) ve  $85-115^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında arseniğin seçimli olarak uzaklaştırmasını araştırmışlardır. Konsantreden arseniğin yaklaşık  $98\%$ 'inin ve oluşan tiyosülfat ve polisülfitlerden dolayı bir miktar da altının çözüldüğünü göstermişlerdir. Liç sonrasında  $\text{Cu}_{1,5}\text{S}$  formunda bir katı kısmın kaldığı XRD ile belirlenmiştir.

- Civanın çözünmesi

Alkali sülfür çözeltilisi, civa içeren mineralleri de çözülebilir kompleksini oluşturacak şekilde çözmektedir (Eşitlik 1.68) (Baláz vd., 1998 ve 1999; Awe ve Sandström, 2010).



Civa, alkali sülfür çözeltilerinden metalik alüminyum ile sementasyonla ya da elektrolizle tekrar kazanılabilir. Ayrıca sülfürle çöktürülerek kararlı bileşikler oluşturulabilir (Stickney ve Town, 1962; Nordwick, 2003, Anderson, 2003b).

- Alkali sülfür çözeltilerinde altının çözünmesi

Altının sülfür ya da polisülfür iyonlarını içeren liç çözeltilerinde çözündürülmesi ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Sparrow ve Woodcock, 1995). Elementel sülfür, alkali çözeltilerde hızlı bir şekilde çözünerek  $\text{HS}^-$  ve  $\text{S}_n^{-2}$  gibi farklı alkali polisülfürleri oluşturmaktadır (Zhang, 2004). Polisülfür  $\text{Au(I)}$  komplekslerinin duraylılık sabitleri siyanür komplekslerine en yakın olduğundan, altın düşük potansiyellerde polisülfür çözeltilerinde alkali koşullarda  $\text{AuS}^-$  ya da  $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{-2}$  komplekslerini oluşturarak hızlı bir şekilde çözünmektedir (Aylmore, 2005).

Alkali sülfür çözeltilerinde altının çözünmesi, liç esnasında açığa çıkan sülfür ve  $\text{OH}^-$  iyonları arasındaki reaksiyon ile oluşan polisülfürler ve tiyosülfatın yardımıyla gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.69-1.73) (Aylmore ve Muir, 2001; Jeffrey ve Anderson, 2003; Anderson, 2003a; Senanayake, 2004; Filippou vd., 2007; Curreli vd., 2009).

Tiyosülfat oluşumu:



Polisülfür oluşumu:



Altın çözünmesi:

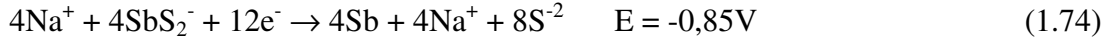


- Alkali sülfür çözeltilerinden altın, antimon, arsenik ve  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in kazanımı

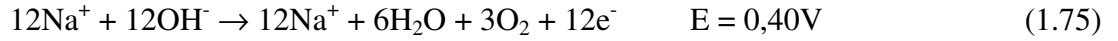
Alkali liç çözeltilerinden antimonun metalik ya da bileşik olarak kazanılmasında üç farklı metot kullanılmaktadır. Bunlar elektro-çöktürme (electrodeposition), kristallendirme (crystallization) ve hidroliz-çökeltme (hydrolysis precipitation) yöntemleridir (Awe, 2008). Sunshine tesisinde, antimonu kazanmak ve sodyum sülfürü yeniden kullanmak için elektro-çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Equity Silver Mines tesisinde ise, Sb ve As

içeren Ag-Cu konsantresinin alkali sülfür liçinden sonra çözeltilerden antimon ve arseniği kazanmak için kristalizasyon yöntemi uygulanmaktadır. Çökelen katıdan amonyak ile saf antimon oksit üretilebilmektedir (Anderson, 2001). Alkali sülfür liç çözeltilerinden antimon, elektroliz ile birlikte metalik antimon olarak veya otoklavda sodyum hidroksil antimonat  $[(\text{NaSb}(\text{OH})_6)]$  olarak da kazanılmaktadır (Ubaladini vd., 2000; Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010). Ayrıca, antimon katı  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  olarak kristallendirme/buharlaştırma yöntemiyle de kazanılabilmektedir (Anderson ve Krys, 1993). Elektroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Eşitlik 1.74-1.75).

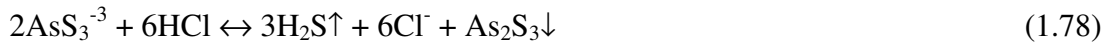
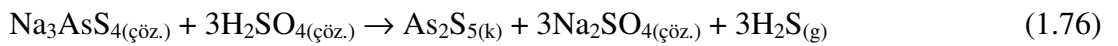
Katodik reaksiyon:



Anodik reaksiyon:



Alkali sülfür liçinde arsenik minerallerinin çözünmesiyle oluşan sodyum tiyoarsenat ( $\text{Na}_3\text{AsS}_4^{-3}$ ) kompleksleri kalsiyum arsenata veya ferroarsenata çöktürülerek kararlı bileşikler haline getirilmektedir. Ayrıca bu kompleksler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{HCl}$  ile birlikte  $\text{H}_2\text{S}$  gazının uzaklaştırılmasıyla  $\text{As}_2\text{S}_3$  ya da  $\text{As}_2\text{S}_5$  olarak çöktürülürler (Eşitlik 1.76-1.78) (Delfini vd, 2003; Filippou vd., 2007).

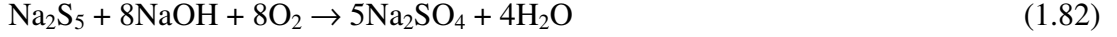
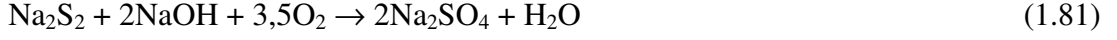


Liç çözeltilerinden altın elektroliz, solvent ekstraksiyon ve sementasyonla kazanılabilir (Anderson vd., 2005). Diğer bir yol olarak da, pH 9-11'de sülfürik asit ya da diğer bir uygun reaktif ( $\text{SO}_2$ ) ilave ederek çözeltilerin asitleştirilmesiyle altın kazanılabilir (Filippou vd., 2007).

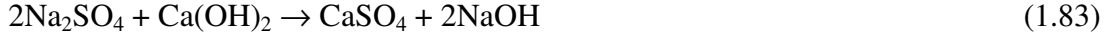
Alkali sülfür liç sisteminde oluşan  $\text{H}_2\text{S}$  gazı da aşağıdaki reaksiyona göre liç prosesine geri gönderilmek üzere  $\text{Na}_2\text{S}$  üretmek için kullanılabilmektedir (Eşitlik 1.79).



Alkali sülfür liç çözeltilerinden, pek çok endüstri alanında (kağıt, cam, seramik, deterjan, tekstil gibi) kullanılan sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) üretimi gerçekleştirilebilir (Eşitlik 1.80-1.81) (Anderson vd., 2005).

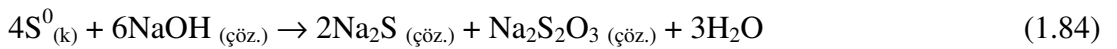


Ayrıca üretilen sodyum sülfat,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile birlikte tarım ve çimento sektöründe kullanılan jips ( $\text{CaSO}_4$ ) üretiminde kullanılabilir (Eşitlik 1.83).



- Alkali sülfür liçi uygulamaları

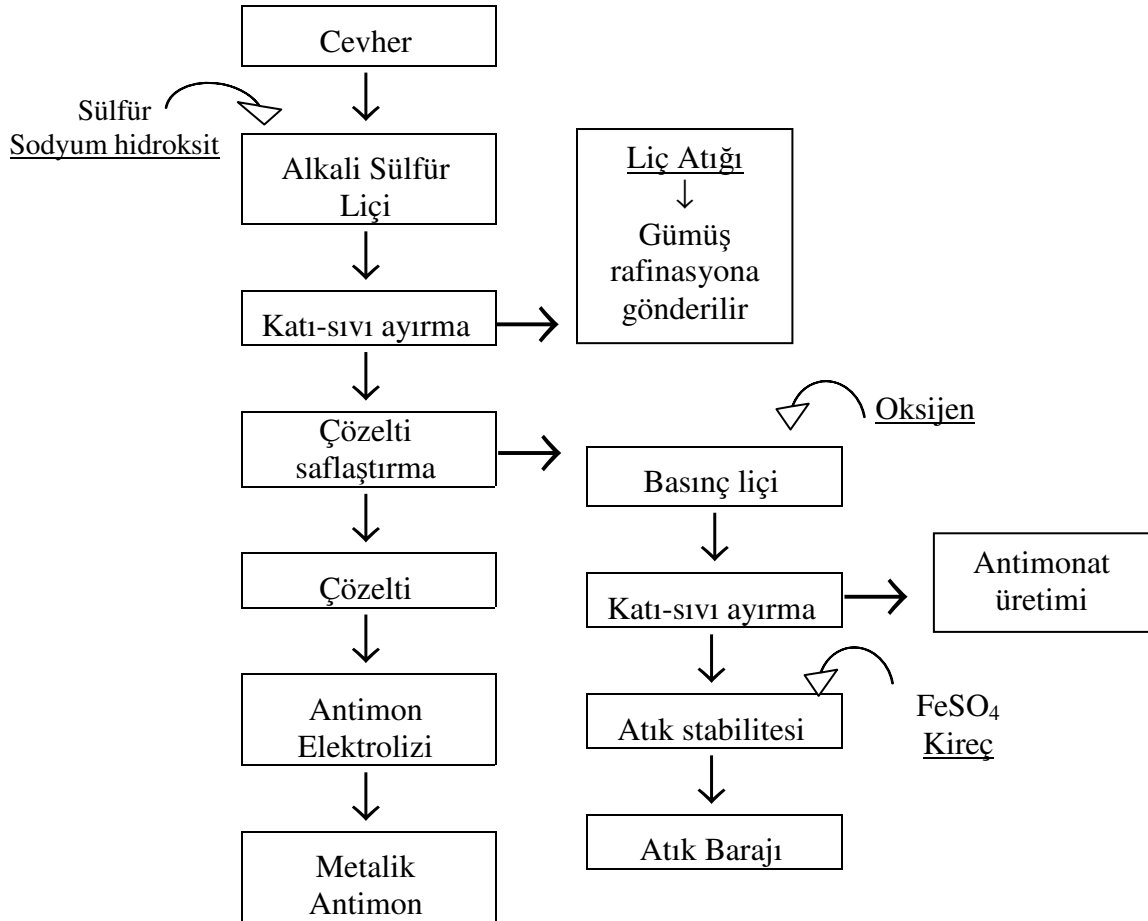
Dünya’da alkali sülfür liçi Rusya, Çin, ABD (Sunshine) ve Kanada’da (Equity Silver Mines)] uygulanmıştır (Anderson ve Krys, 1993; Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010). Sunshine tesisinde, gümüş içeren tetrahedrit cevherinden antimonun kazanımı, alkali sülfür liçiyle çözüldürmeden sonra elektrolizle gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.14). Katı kısımda kalan gümüş, sodyum nitrit ve sülfürik asitle birlikte basınç liçinde çözüldürüldükten sonra klorürle  $\text{AgCl}$  olarak çöktürülür (Ackerman vd., 1993). Pratik tesis uygulamalarında, sodyum sülfürün yerine sodyum hidroksit ve elementel sülfür birlikte kullanılır. Liç esnasında sodyum polisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) ve sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) birlikte oluşmaktadır (Eşitlik 1.84-85) (Anderson ve Krys, 1993).



Anderson ve Krys (1993), Sunshine madeninden alınan gümüş içeren tetrahedrit konsantrasyonundan alkali sülfür liçi ile antimon çözüldürmek amacıyla karıştırma hızı, tane boyutu, katı oranı ve sodyum sülfür ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarının etkisini araştırmışlardır. Proses etkinliğinin reaksiyon sıcaklığı ( $60-105^\circ\text{C}$ ), reaktif konsantrasyonu

(75-150 gr/L sülfür ve (0-35 gr/L OH<sup>-</sup>), konsantrenin yeniden öğütülmesiyle (7,1 µm) ve oluşan polisülfid ve tiyosülfatın konsantrasyonuyla artığını belirtmişlerdir. Optimum koşullar altında %98'e kadar antimon çözünmesi gerçekleştirilmiştir.

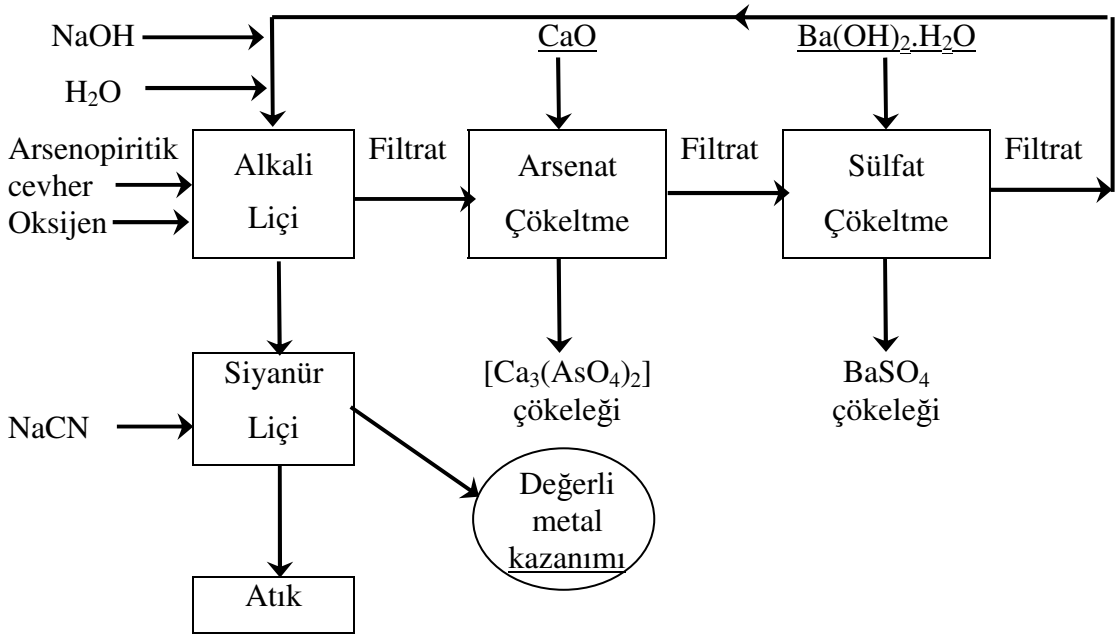
Sunshine ve Equity Silver Mine madenlerindeki liç işlemleri çözelti saflaştırma hariç birbirine benzerdir (Jin, 1991). Antimon, Sunshine'de liç çözeltisinden elektrolizle kazanılırken, Equity Silver Mine'de otoklavda sodyum hidroksil antimonat olarak kazanılır ve arsenik kalsiyum arsenata dönüştürülür (Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010). Genel olarak antimon satılabilir ürünler olarak elde edilirken, arsenik ferrik arsenat gibi kararlı bileşikler olarak çöktürülebilir. Böylece "dirty" cevher ya da konsantre olarak adlandırılan materyallerin pirometalurjik işlemleri daha ekonomik ve çevresel açıdan daha az risk teşkil edecek şekilde yapılabilmektedir.



Şekil 1.14. Sunshine (ABD) antimon tesisinin akım şeması (Ackerman vd., 1993).

### 1.6.7. Alkali Liçi

Asit liçi ön işlemlerine kıyasla, alkali oksidasyon refrakter altın cevherleri için çok daha sınırlı araştırma alanı bulmuştur. Alkali liçinde kullanılan temel reaktifler, sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve amonyaktır. Bunların yanında potasyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit de kullanılmaktadır. Pahalı reaktif (örneğin NaOH) gereksinimi bu prosesin kullanımını sınırlandırmaktadır (Deng, 1995). Genellikle alkali basınç liçinde, asidik basınç liçine göre, yeterince oksitlenememiş sülfürler içerisinde altının kapanım şeklinde kalmasından dolayı altın kazanımı daha düşük (%10) gerçekleşmektedir (Thomas ve Williams, 2000). Alkali oksidasyon, arsenikli sülfürlü mineraller için ticari olarak ilk kez 1950'lerde kullanılmış ve sülfürlü altın cevherlerinin ön işleminde kullanılmıştır (Hiskey ve Sanchez, 1995; Mao vd., 1997; Zhang, 2004). Refrakter altın cevherleri için ticari ölçekte Barrick Mercur Gold Mine (Nevada) alkali basınç oksidasyonunu kullanmıştır. Siyanür liçiyle düşük altın verimlerine ( $\leq\%85$ ) kıyasla, alkali ön işleminden sonra siyanür liçi ile altın kazanımlarında %90-99 değerlerine ulaşılmaktadır. Şekil 1.15'de arsenopiritik altın cevherleri için alkali basınç liçinin akım şeması verilmektedir. Yapılan çalışmalarda, alkali basınç liçi sonrasında siyanür liçinde, doğrudan liç verimlerine göre (%5 Au ve %15 Ag), %93 Au ve %80 Ag çözünmesi elde edilmiştir (Bhakta, vd., 1989).



Şekil 1.15. Arsenopiritik altın cevherleri için alkali basınç liçinin akım şeması (Bhakta, vd., 1989).



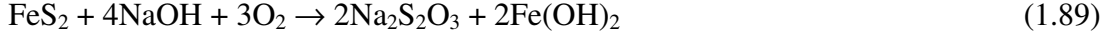
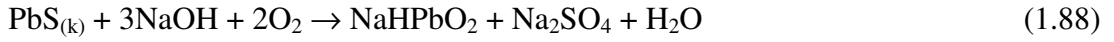
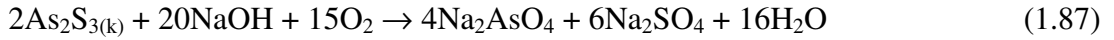
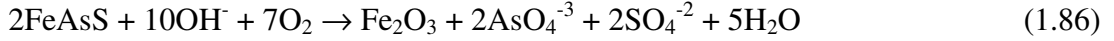
Alkali oksidasyon ön işlemleri daha düşük sıcaklık, daha az korozif etkiye sahip olması ve asit tüketen cevherler için uygunluğu gibi pek çok avantajlara sahip olmasına karşın, yüksek reaktif maliyeti dezavantajını oluşturmaktadır (Deng, 1992 ve 1995). Alkali oksidasyon işleminin avantajları şu şekilde sıralanabilir (Zhang, 2004):

- Siyanür liçi ile altın kazanımı için daha basit bir proses olması
- Daha düşük ortam sıcaklığının yeterli olması ( $\leq 100^{\circ}\text{C}$ )
- Daha az korozyon etkiye sahip olması
- Daha düşük ilk yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olması
- Asit tüketen cevher ve konsantreler için uygun olması
- Asit basınç liçinde gümüşün jarosit olarak çökmesinin gerçekleşmemesi
- Siyanür liçinden önce asit liçi ön işleminde olduğu gibi nötralleştirmeye ihtiyaç duyulmaması

Arsenopiritin oksidasyon hızı kullanılan alkalinin ve oksijenin konsantrasyonuna, sıcaklığa, pulp yoğunluğuna, karıştırma hızına ve tane boyutuna bağlıdır. Alkali çözeltilerde arsenikli altın içeren cevherlerin atmosferik şartlarda oksidasyonu ile tiiyoarsenit ( $\text{AsS}_3^{-3}$ ) oluşmaktadır (Zhang, 2004).

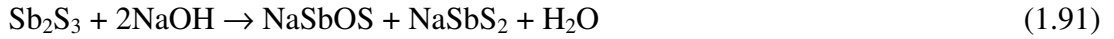
Oksijen gibi normal oksitleyiciler alkali ortamda piriti demir hidroksit ve sülfat iyonları oluşturacak şekilde oksitleyebilmektedir. Alkali ortamda arsenopirit, piritte göre oksijenle birlikte daha kolay oksitlenmektedir. Ayrıca, kalkopirit yüksek pH'da sülfür, tiyosülfat, sülfat ve demir hidroksit oluşturacak şekilde oksitlenmektedir. Arsenopirit, kalkopirit ve pirit içeren alkali bir sistemde ilk olarak arsenopirit, en son olarak pirit oksitlenmektedir (Zhang, 2004).

Alkali metal hidroksitleri ve karbonatları içeren alkali liç sistemi potansiyel olarak Al, Sb, As, Cu, Cr, Ga, Ge, Pb, Mo, Se, Si, Te, Sn, W, U, V ve Zn gibi metaller ile anyonik kompleks oluşturacak şekilde uygulanabilmektedir. Ancak, antimon dışındaki metaller için daha yüksek metal kazanımı elde etmek için yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının oluşturulması gerekmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990; Flippou vd., 2007). Demir, çinko, arsenik ve kurşun sülfürler ancak oksijenin varlığında NaOH ortamında çözünebilirler (Eşitlik 1.86-1.90).



Sodyum hidroksit yaygın olarak boksit cevherinden alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve wolframit ((Fe, Mn)( $\text{WO}_4$ ) ya da şeelit ( $\text{CaWO}_4$ ) cevherlerinden tungsten üretiminde kullanılmaktadır (Gupta ve Mukherjee, 1990).

Alkali sülfür liçinden farklı olarak sadece NaOH ortamında stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) oksotiyoantimonit ve tiyoantimonit oluşturacak şekilde çözündürülmektedir (Eşitlik 1.91) (Ubaladini vd., 2000; Smincáková ve Komorová, 2005; Smincáková, 2009).



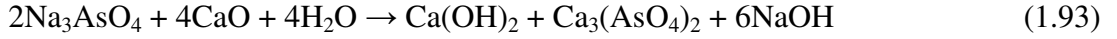
Smincáková (2009), %0,5-4 (ağırlıkça) NaOH konsantrasyonlarında ve 50°C sıcaklıkta stibnit konsantresinden 30 dk. içerisinde antimonun yaklaşık %100'ünü çözündürmüştür. Baláž (2000), sodyum hidroksit alkali liçiyle birlikte purustit ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) ve pirarjirit ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) minerallerinin bozundurulabileceğini ve sonrasında yapılacak olan siyanür liçiyle gümüş verimlerinin arttığını vurgulamıştır. Çözünme reaksiyonu Eşitlik 1.92'de verilmektedir.



Bhakta ve Lei (1993), refrakter piritik ve arsenopiritik altın (2,74 gr/t) cevherinin, 1,1 mol/L NaOH konsantrasyonunda, 100°C sıcaklık ve 40 psig  $\text{O}_2$  basıncında yapılan alkali basınç oksidasyonundan sonra, direk verimlere kıyasla (%20 Au), siyanür liçinde %88 Au kazanımı elde etmişlerdir. Meng vd. (2003), 62 gr/t Au ve 110 gr/t Ag içeren arsenopiritik-piritik refrakter konsantrelerinden, 108 kg/t konsantrasyonunda NaOH alkali liçi sonrasında, doğrudan liç verimlerine kıyasla (%9,2 Au), 48 saat siyanür ile altının %94,2 kazanmışlardır.

Piritik veya arsenopiritik cevherlerin alkali basınç oksidasyonundan sonra, çevresel açıdan sorun yaratmayan başlıca demir oksit bileşikleri oluşmaktadır. Alkali liçinde

çözünen arsenik ve sülfür, nisbeten saf bileşiklere dönüştürülürler (Eşitlik 1.93). Bunlar tarımda böcek ilacı olarak kullanılırken, saflaştırılmış çözelti geri dönüşüm çözeltisi olarak tekrar liç işleminde kullanılır (Bhakta vd., 1989). Çözeltideki arsenik, kireç ilave edilerek (20-30°C’de) kalsiyum arsenat  $[Ca_3(AsO_4)_2]$  olarak zararsız bileşikler şeklinde çöktürülebilir. Geride çözeltide kalan sülfat, ya asetik veya sülfürik asit kullanılarak pH 6’da kalsiyum sülfat ( $CaSO_4$ ) olarak ya da baryum hidroksit monohidrat  $[Ba(OH)_2 \cdot H_2O]$  ile birlikte pH 12’de (20-45°C’de) baryum sülfat ( $BaSO_4$ ) olarak çöktürülebilir.



### 1.7. Refrakter Cevherlerin Karakterizasyonunda Uygulanan Yöntemler

Altın içeren cevherlerin mineralojisini belirlemek, kazanım işlemlerinde altının davranışını tahmin etmede önemli bir faktördür. Buna rağmen, altın içeren cevherlerin çok amaçlı karakterizasyonu ile ilişkili maliyet ve güçlüklerinden dolayı uygun bir mineralojik analiz sıklıkla yapılmamaktadır. Bununla birlikte, otomatik mineralojik analiz tekniklerinin hızlı ve daha düşük maliyette mineralojik analiz imkânı sağlaması altın madencilik endüstrisinde önemli fayda sağlamıştır. Bu, özellikle dünyada refrakter tip cevherlere artan ilgiden dolayı da önem kazanmıştır. Altın cevherlerinde refrakterlik farklı mineralojik özelliklerin çeşitliliğiyle ortaya çıkmaktadır. En yaygın refrakterlik sebepleri; fiziksel kapanım, altın tane yüzeyinin pasifleşmesi, karbonatlı materyaller ya da çözünmeyen altın alaşımları ve bileşikleridir. Refrakterliğin tüm bu sebepleri ana kayacın mineralojisiyle de kontrol edilirler. Dolayısıyla sadece altın dağılımı değil aynı zamanda gang mineralojisinde belirlenmesi kullanılacak prosesin etkinliği için önemli olacaktır. Cevherlerde altının miktarının ya da bulunuş şeklinin belirlenmesi için uygulanan teknik ve yöntemler Tablo 1.8’de özetlenmektedir.

Tablo 1.8. Altını ve bulunduğu mineral yapılarını tanımlamak için kullanılan teknik ve yöntemler (Chryssoulis vd., 2004; Zhou ve Cabri, 2004; Marsden ve House, 2006).

<b>Teknik</b>	<b>Kısaltma</b>	<b>Belirleme Limiti</b>	<b>Uygulama</b>
Kupelasyon (Fire Assay)	FA	0,1-50 gr/t	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Siyanür liçi	CN	-	Siyanürle çözünebilen altın miktarı
Gravite konsantrasyon	GC	-	Altın ve altın içeren minerallerin konsantrasyonu
Asit diagnostik liç	ADL	-	Karbonatlar, sülfidler, silikatlar ve diğer mineraller ile ilişkili altının belirlenmesi
Optik mikroskop	OMS	$\cong 0,5 \mu\text{m}$	Altın tanelerinin ve minerallerin, alterasyonunun ve yapı özelliklerinin belirlenmesi
Dijital görüntüleme	ADIS	-	Altın tarama ve ölçülmesi
Taramalı elektron mikroskop	SEM	Yarı kantitatif	Altın tarama, mineral ve yüzey morfolojisi belirleme
SEM ile miktarsal belirleme	IA	1,5-3 $\mu\text{m}$	Altın tarama, mineral ve yüzey morfolojisi belirleme, serbestleşme ve modal analizi
Elektron mikroprob analiz	EMPA	%0,1 EDS %0,02 WDS	Altın ve ilişkili minerallerin analizi
Dinamik ikincil iyon kütle spektrometre	D-SIMS	<gr/t	Sülfidler, FeO <sub>x</sub> minerallerindeki altının ölçülmesi
X-ray emisyon Spektroskopisi	$\mu$ -PIXE	5-20 gr/t Au	Sülfidler ve silikatlar içindeki altının ölçülmesi
Lazer mikroprob-endüktif birleştirilmiş plazma-kütle spektrometre	LAM-ICP-MS	mgr/t	Sülfidler, silikatlar ve oksitler içindeki altının ölçülmesi
Time-of-flight lazer iyon kütle spektrometre	TOF-LIMS	gr/t	Altının yüzey kimyasının belirlenmesi

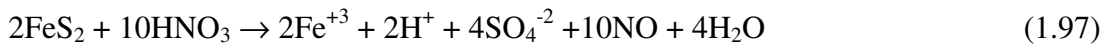
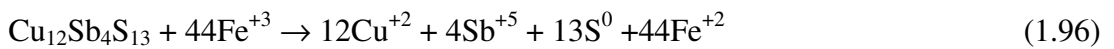
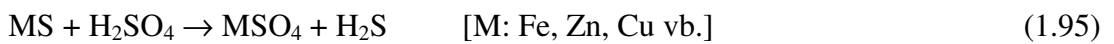
### 1.7.1. Cevher Mikroskobisi

Altın içeren cevherlerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi, uygun ve etkin bir üretim yönteminin seçimi için oldukça önemlidir (Goodall ve Scales, 2007). Optik

mikroskoplar, minerallerin tanımlanması, birbirleriyle olan ilişkilerin belirlenmesi ve miktarlarının tane sayım yöntemiyle belirlenmesi amacıyla kullanılan en bilinen ve ucuz ekipmanlardır (Henley, 1975). Analizin doğruluğu mineralojistin becerisine ve odaklanmasına bağlıdır. Optik mikroskop kullanılarak minerallerin renklerine göre yapılan görüntü analizi, bazı optik özelliklerin (renk gibi) çakışması, refleksiyonun parlatma kalitesine bağlı olması ve opak olmayan minerallerin epoksi reçineden ayırt edilememesi gibi nedenlerle bazı durumlarda mümkün olmamaktadır. Altın, >0,1 µm boyutlu taneler halinde olması durumunda (visible) mikroskop ile belirlenebilmekte (Henley, 1975), ancak kolloidal halde yada katı solüsyon halinde (0,1-0,001 µm) olmaları durumunda ise mikroskop ile belirlenmemektedir (Cabri vd., 1989). Mineralojik tekniklerle çok sayıda veri elde edilebilmesine rağmen, cevherin kompozisyonunu ve beklenen davranışını ortaya koymak için diğer fiziksel ve kimyasal metotlarla birlikte kullanılmalıdırlar.

### 1.7.2. Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç

Altın cevherlerinin refrakter özelliği ile, altının bulunduğu ya da yoğunlaştığı cevher yapısını belirlemek için tanımlayıcı liç testlerinden yararlanılmaktadır (Lorenzen ve Tumilty, 1992; Henley vd., 2000; Celep vd., 2005 ve 2008). Tanımlayıcı liç testlerinde, altın ya da gümüş içeriğini belirlemek için, altının bağlı olduğu mineral fazları farklı asitler yardımıyla seçimli olarak bozundurulmakta, böylece altın ve gümüşün serbestleşmesi ve siyanür liçiyle kazanılması amaçlanmaktadır (Tablo 1.9). Böylece altın ve gümüşün cevherde hangi minerallerle ve hangi oranlarda bulunduğu tespit edilmektedir. Farklı liç aşamalarında bazı mineral fazlarının bozunması aşağıda verilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.94-1.98) (Gupta ve Mukherjee, 1990; Marsden ve House, 2006).



Tablo 1.9. Tanımlayıcı (diagnostik) liç prosedüründe bozunacak olan mineraller (Lorenzen ve Van Devender, 1993; Lorenzen, 1995).

<b>Bozundurulacak Olan Mineraller</b>	<b>İşlem</b>
Altın	NaCN
Jips ve arsenatlar	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kalsit, dolomit, galen, pirotit, götit	HCl
Hematit, kalsine, demir hidroksitler	HCl/SnCl <sub>2</sub>
Cu-Zn sülfürler, pirit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sfalerit, galen, tetrahedrit	FeCl <sub>3</sub>
Pirit, markazit, arsenopirit	HNO <sub>3</sub>
Silika oksitler	Oksalik asit yıkama
Silikatlar	HF
Karbon üzerine absorplanmış altın	Asetonitrile sıyırma

Altın cevherlerinin refrakterlik özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılan tanımlayıcı liç çalışmalarında, refrakterliğin temel sebeplerinin altının pirit, arsenopirit ve pirotit gibi sülfürlerle ilişkili olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Lorenzen ve Van Devender, 1993; Teague vd., 1998). Henley vd. (2000) tarafından yapılan tanımlayıcı liç testlerine göre, altın ve tellür içeren bir flotasyon konsantresinde, altının  $\cong\%77$ 'sinin nabit,  $\cong\%23$ 'ünün kalaverit (AuTe<sub>2</sub>) ve  $<\%1$ 'nin hessit (Ag<sub>2</sub>Te) ve petzitler (Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub>) içerisinde bulunduğunu belirlemişlerdir. Celep vd. (2008), Kaletaş (Gümüşhane) cevherinin refrakterliğinin altının cevherde silikatlar, sülfürler, oksitler ve karbonatlar içerisinde çok ince taneli olarak bulunmasından kaynaklandığını belirlemişlerdir.

### 1.7.3. Mikro Analitik Teknikler

Mikro analitik teknikler, cevher mikroskobunda belirlenemeyen altın ve gümüş içeren minerallerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Goodall ve Scales, 2007). Son 25 yılda, özellikle refrakter cevherlerin karakterizasyonunda kullanılan mikro analitik teknikler geliştirilmiştir (Petruk, 2000). Bu teknikler içerisinde en yaygın ve pratik yöntemlerden biri olan enerji saçınımlı X-ışını mikro analizi (EDS), lityumdan daha ağır olan tüm elementlerin belirlenmesinde kullanılabilir (Andrews, 2007). EDS analizinin temel dezavantajı nispeten zayıf spektral çözünürlük ve yüksek deteksiyon limitlerine sahip olmasıdır (Reed, 2005; Andrews, 2007). Fakat bu teknik, cevherlerdeki altının miktarını, diğer minerallerle ilişkisini ve serbestleşme derecesini belirlemede başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. SEM-EDS sistemlerine örnek olarak son yıllarda madencilik

endüstrisinde geliştirilen QEM\*SCAN (Goodall vd., 2005b) ve MLA sistemleri örnek gösterilebilir. Ticari olarak pazarlanan bu sistemlerin çok çeşitli metalik cevherler ve hatta kömür üzerinde uygulamaları bulunmaktadır (Goodall vd., 2008).

Özellikle sülfürlü mineraller içerisinde katı solüsyon ya da mikron altı boyutlardaki altın tanelerinin (<1 µm) (Cook ve Chryssoulis, 1990) belirlenmesinde kullanılan WDS (wavelength dispersive X-ray spectroscopy) sistemleri yüksek çözünürlükleri, düşük deteksiyon limitleri ve hafif elementleri analiz edebilmesi gibi özelliklerinden dolayı EDS (energy dispersive spectroscopy) sistemlerine göre daha avantajlıdır (Tanaka vd., 2008). WDS elektron mikro-prob analizörleriyle (EPMA) birlikte kullanılırlar. Düşük deteksiyon limitlerine sahip olan bu teknik, ana ve iz element analizler için ve altın minerallerinin belirlenmesinde kullanılan en etkili mikro analitik tekniklerden biridir (Newbury, 1986; Reed, 1990; Chryssoulis ve Cabri, 1990).

Mevcut yöntemlerin etkili olmadığı durumlar için, özellikle refrakter altın cevherlerinde görünmeyen (invisible) altın oluşumlarının belirlenmesinde elektron mikro probe analizörü (EPMA), proton indüksiyonlu X-ışını analizörü (PIXE-proton Induced X-ray analyser) (Chen vd, 2002; Goodall vd., 2005c), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS-secondary ion mass spectrometry) (Paktunç vd., 2006) ve synchrotron X-ray fluorescence (XAFS) (Jones vd., 1997) gibi yöntem ve ekipmanlar geliştirilmiş ve uygulamalarda kullanılmaktadır. Geliştirilmiş olan mikro analiz amacıyla kullanılan teknikler Tablo 1.10’da özetlenmektedir.

Mikro analitik teknikler (EPMA, SIMS) kullanılarak yapılan çalışmalarda, refrakter altın cevherlerinde altının çoğunlukla pirit ya da arsenopirit içerisinde kapanım halde (Cabri vd., 1989; Pratt ve Duke, 2003) yada bu minerallerin kristal kafes yapısında bulunduğu belirlenmiştir (Cook ve Chryssoulis, 1990). Bu tür yataklar düşük altın kazanımının elde edildiği başlıca refrakter altın yatakları olarak değerlendirilmektedir. Goodall vd. (2005a.b), farklı özellikteki refrakter cevherlerden “invisible” altının karakterizasyonunda PIXE (proton induced X-ray emission) tekniğini kullanmışlardır. Uygulanan yöntem açısından, bu tür cevher oluşumlarının karakterize edilmesinde, doğru ve tam analizlerinin yapılabilmesi, uygulanacak kazanım yönteminin başarısını ortaya koyacaktır. Paktunç vd. (2006), siyanür liçinde altın kazanımını değerlendirmek amacıyla, refrakter piritik altın cevherinin kavrulması esnasında oluşan oksidasyon ürünlerinin konsantrik bant şeklinde hematit ve maghemit içerdiğini belirlemiştir. Bu ürünlerden yüksek poroziteye sahip olan hematit içerisindeki altının siyanür liçinde büyük bir

bölümünün kazanılabildiği, bununla birlikte masif yapıya sahip olan maghemit içerisindeki altının siyanür liçinde kazanımının düşük olduğu belirtilmiştir.

Tablo 1.10. Mikroanaliz amacıyla kullanılan teknikler (Paktunç, 1996).

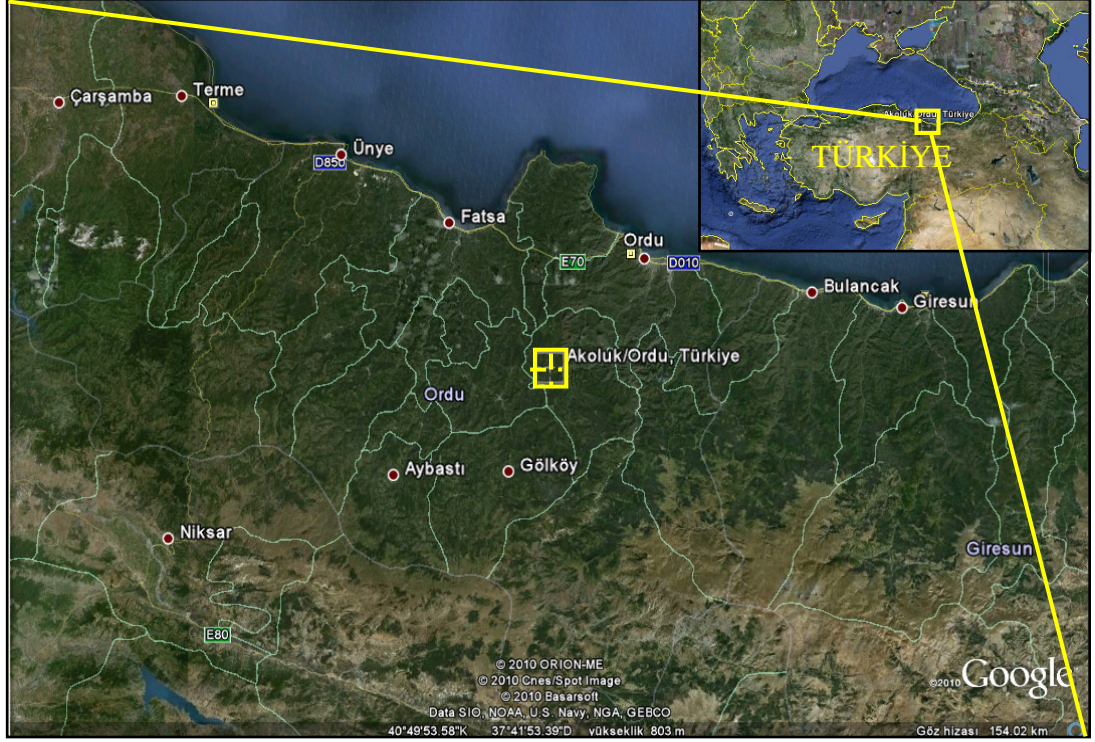
<b>Mikroanalitik yöntem</b>	<b>Kullanım alanları</b>	<b>Işın çapı-etki alanı</b>	<b>Belirleme limiti</b>
EPMA	Kantitatif majör ve minör element analizi	1-2 µm	100 gr/t
SEM-EDS	Kalitatif majör element tayini ve görüntüleme	0,1 µm	400 gr/t
µ-PIXE	Kantitatif iz element (z>10) ve sıvı kapanım analizi	1-15 µm tarama	1-10 gr/t >50 gr/t
SIMS	Kantitatif iz element analizi, hafif element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	25-60 µm	0,02-1 gr/t
LA-ICP-MS	Kantitatif iz element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri, sıvı kapanım analizi	15-50 µm	0,01-0,1 gr/t
TOF-LIMS	Kalitatif iz element analizi, yüzey özellikleri belirleme	2-5µm	
AMS	Kantitatif iz element analizi	200-1000 µm	<<1 mgr/t
XRMF	Kantitatif majör, minör ve iz element analizleri (z>10)	100 µm	< gr/t
SXRF	Kantitatif iz element (z>10) ve sıvı kapanım analizleri	20 µm	0,1-4 gr/t 2000 gr/t

### 1.8. Ordu-Akoluk Au-Ag Cevheri

Akoluk cevheri Ordu ilinin güney batısında, volkanik sedimanter kayaç birimlerinden oluşan doğu pontitlerinin batısında yer almaktadır (Şekil 1.16). Altın cevherleşmesi Üst Kretase yaşlı dasitik tüfler içinde gelişen K 45–50 D ve K 55–60 B doğrultulu iki ana kırık sisteminin kesiştiği zonlarda gelişmiştir. Dasitik tüfler özellikle bu iki fay sistemi boyunca yükselen hidrotermal çözeltilerin etkisiyle altere olmuş ve cevherleşmişlerdir. Ordu-Akoluk yöresindeki epitermal altın cevherleşmelerinin dasitik tüfler içerisinde KD-GB yönlü gelişmiş kırık hatlarına bağlı olarak geliştiği ve genelde silisifiye zonlar içerisinde bulunduğu belirtilmiştir (Bayburtoğlu ve Türkmen, 1991). Gerek silisleşme ve alterasyon tipleri, gerekse düşük sıcaklıklarda oluşabilen zinkenit, stibnit, realgar, orpiment, zinober ve barit gibi mineraller altın cevherleşmesinin epitermal olarak oluştuğunu göstermektedir (Yaylalı, 2000; Yaylayı-Abanuz ve Tüysüz, 2010). Bu yatak, Anatolia Minerals Development Ltd. şirketinin Türkiye'deki temsilcisi olan Yeni Anadolu



Mineral Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şirketi'nin (YAMAŞ) ruhsat sahasında yer almakta olup fizibilite ve rezerv geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Cevher rezervini belirlemeye yönelik yapılan ön çalışmalarda, 1,09 gr/t Au ve 19,81 gr/t Ag tenörlü 1047994 ton rezerv saptanmıştır (MTA, 1993). Ayrıca kağıt ve seramik endüstrisinde kullanılabilir yaklaşık 200.000 ton görünür illit rezervi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1.16. Akoluk cevherinin yer bulduru haritası

Yapılan mineralojik çalışmalarda, cevherde farklı şekil ve büyüklükte (5-50  $\mu\text{m}$ ) altın tanelerinin %11-19 Ag içeren nabit altın şeklinde ve bir kısmının zinkenit ( $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ) minerallerinin içinde kapanım olarak bulunduğu gözlenmiştir (Aslaner ve Ottemann, 1972). Altının saçınım halde kuvars gangi içinde bulunduğu gibi, sülfid damarcıklarında, özellikle zinkenitle birlikte bulunduğu belirtilmiştir (Tüysüz ve Akçay, 2000). Cevher yatağında, altın içeriğine bağlı olarak yüksek ve düşük tenörlü iki tip mineralizasyon bulunmaktadır (Çiftçi, 2000). En yaygın alterasyon tipi illitleşme, kaolinleşme ve silisleşmedir. Yüksek tenörlü cevher, çatlaklar içerisinde altının yanında stibnit, zinkenit, sfalerit ve barit içeren masif özelliğe sahiptir. Düşük tenörlü zon pirit, sfalerit, stibnit, zinkenit, kalkopirit, kovellin, galen, barit, kuvars ve kalsit içermekte ve diğer cevher zonuna göre daha yüksek gümüş içeriğine sahiptir. Bu zonda bulunan piritlerin %1 Ag ile

%0,01 Au içerdiği belirtilmektedir. Yüksek tenörlü zonda stibnit ve zinkenit en yaygın cevher mineralleri olup, nabit altınla ilişkili şekilde bulunmaktadırlar (Çiftçi, 2000).

Yapılan siyanürleme ile kazanım testleri sonucunda, 20 gr/t Au ve 220 gr/t Ag içeren cevher örneğinden ( $d_{80}$ : -38  $\mu$ m) altın kazanımı  $\leq\%47$ , gümüş kazanımı ise  $\leq\%19$  gibi düşük değerlerde gerçekleşmiştir (Celep vd., 2006b). Mineralojik bulgularla uyumluluk gösteren bu liç sonuçları, cevherin hem altın hem gümüş için refrakter karakterli olduğunu ve liç öncesi uygun bir ön işlemin uygulanması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Aynı örnek üzerinde yapılan santrifüjlü gravite ayırıcısı (Knelson) ile özgül ağırlığına göre kazanım çalışmalarında ise 155 gr/t Au ve 530 gr/t Ag tenörlü konsantre üretilirken; kazanım altın için %40 ve gümüş için %5 olarak gerçekleşmiştir (Celep vd., 2006c). Akoluk cevherinden altın ve gümüş içeren toplu sülfür konsantresi elde etmek amacıyla flotasyon deneyleri yapılmıştır (Celep vd., 2010a). En yüksek altın (%43,45; 21,2 gr/t) ve gümüş (%83,17; 1300 gr/t) kazanımları 25  $\mu$ m ( $d_{80}$ ) tane boyutunda elde edilmiştir. Diğer sülfürlü minerallerden sfaleritin kazanımı aynı tane boyutu için %98 olmuştur. Flotasyon deneyleri sonuçlarına göre metal verimleri karşılaştırıldığında Au ile Fe (pirit) ve Ag ile Sb/Pb arasında  $\geq 94\%$  ( $R^2$ ) oranında bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Bu durum gümüşün Pb-Sb-Ag mineralleri şeklinde bulunabileceğini göstermektedir. Benzer bir eğilim altın ve demir (pirit) kazanımları için gözlenmektedir. Bu da mineralojik verilere göre altının framboidal piritler ile ilişkili olmasının bir göstergesidir.

### 1.9. Çalışmanın Gereğesi ve Amacı

Dünya altın fiyatlarının arttığı günümüzde, refrakter tip altın cevherlerinin değerlendirilmesine yönelik teknolojik çalışmalar da hızlı bir şekilde gelişmektedir. Daha çok piritik ya da arsenopiritik refrakter cevherlerden altının kazanımına yönelik çalışmalar yapılmasına karşın, son yıllarda antimonlu cevher ya da konsantrelerden altın yada gümüşün kazanımına yönelik çalışmalar da yapılmaktadır.

Önceki çalışmalarda, Akoluk maden yatağının altın yönünden olduğu kadar gümüş açısından da önem taşıdığı görülmektedir. Siyanür liç testlerinde, düşük altın ( $\leq\%47$ ) ve gümüş ( $\leq\%19$ ) kazanımı (Celep vd., 2006b) cevherin hem altın, hem de gümüş için refrakter özellik taşıdığını göstermektedir. Gerek mineralojik açıdan ve gerekse kazanım açısından altının yanı sıra gümüş için de detaylı olarak çalışılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Yapılacak olan mineralojik incelemeler sonucunda, benzer yapıdaki cevher

oluşumları kadar farklı yapılardaki altın ve gümüş cevherlerin mineralojisi hakkında da bilgi birikiminin gelişmesine katkıda bulunulacaktır. Ayrıca, bu çalışmaların cevher yapısının farklı özellikler taşıması yönü ile olduğu kadar mineralojik yapının belirlenmesinde kullanılan metot/cihazlar yönünden ve ortaya çıkan problemlerin çözümü için geliştirilen yöntemler bakımından da önemli sonuçlar üreteceği beklenmektedir.

Refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesinde pek çok ön işlemler uygulanmaktadır. Literatür incelendiğinde, sülfürlü mineralleri bozundurarak bağlı buldukları altın veya gümüşün kazanımına imkân veren kavurma yöntemi, serbestleşmenin sağlanması için ince öğütmenin uygulanmasının ve kimyasal bozunmayı sağlamak için alkali ve alkali sülfür ön işlemlerinin uygulanmasının temel anlamda çalışılan cevher için uygun olabileceği görülmüştür. Bu açıdan, mineralojik incelemeler ve ön kazanım sonuçları dikkate alınarak literatürde uygulanan yöntemler incelendiğinde, refrakterlik probleminin çözümü olarak kavurma, kurşun nitrat ilaveli siyanür liçi, ince öğütme, alkali ve alkali sülfür liçi ön işlemlerinin bu tür bir cevhere uygulanarak sonuçların değerlendirilmesi planlanmıştır. Literatürde, ince öğütme ve  $\text{Na}_2\text{S}$  çözüldürmesinin altının refrakterliğine çözüm olarak uygulaması mevcut olmasına rağmen, söz konusu cevherde bulunan ve altının ilişkili bulunduğu temel sülfürlü mineraller olan zinkenit ve andorit için herhangi bir çalışmaya ulaşılamamıştır.

Tez kapsamında, altın ve gümüş içeren antimonlu refrakter cevherler için siyanür liçi öncesinde alkali ve alkali sülfür ön işlemlerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Tez kapsamında temel olarak, detaylı mineralojik analizler, tanımlayıcı liç testleri, kavurma ve ince öğütme ön işlemleri,  $Pb(NO)_3$  ilaveli siyanür liçleri ve alkali/alkali sülfür ön işlem liçlerinin siyanür liçine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların akım şeması Şekil 2.1’de verilmektedir.

### **2.1. Örnek Alma ve Hazırlama İşlemleri**

Akoluk (Ordu) maden yatağından 150 kg temsili numune alınmıştır. Mineralojik analiz için numuneler ayrıldıktan sonra örnekler çeneli ve sonra merdaneli kırıcıda 4 mm’nin altına kırılmıştır. Numuneyi temsil edecek şekilde deneylerde kullanılmak üzere numuneler harmanlama ve örnek bölücüyle birer kg’a ayrılarak paketlenmiştir (Şekil 2.2).

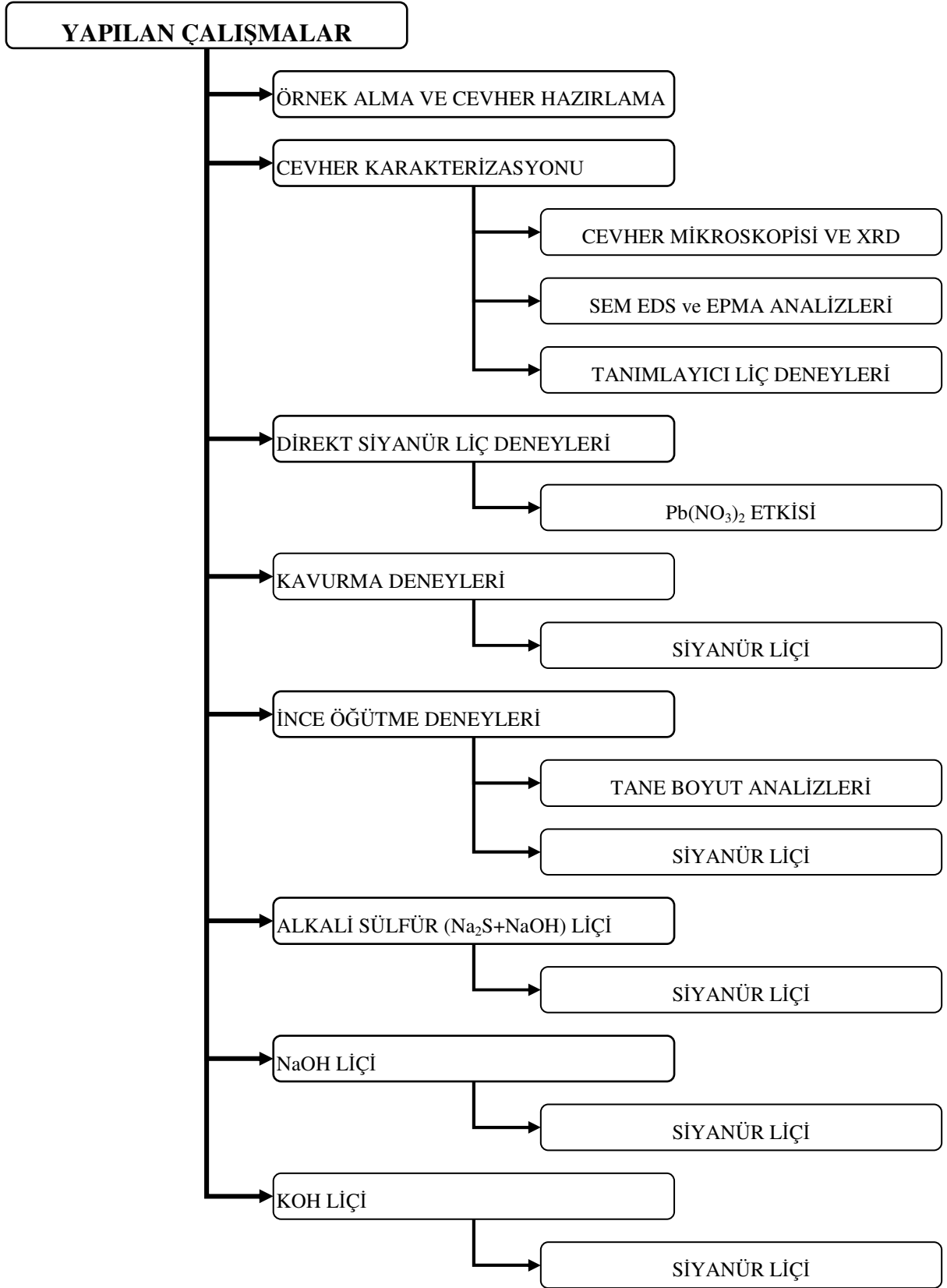
### **2.2. Kimyasal Analizler**

Cevher örneklerinin kimyasal analizleri akredite (ISO 9001:2000 sertifikalı) Acme Analytical Laboratories Ltd. (Kanada) laboratuvarında yapılmıştır. Altın ve gümüş analizleri küpelyasyon (fire assay) yöntemiyle ve diğer element analizleri ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) ve NAA (Neutron Activation Analysis) yöntemleri ile yapılmıştır. X-ışınları difraktometre (XRD) analizleri de aynı laboratuvarda Rikagu D/max-IIIC X-Ray difraktometre ile gerçekleştirilmiştir.

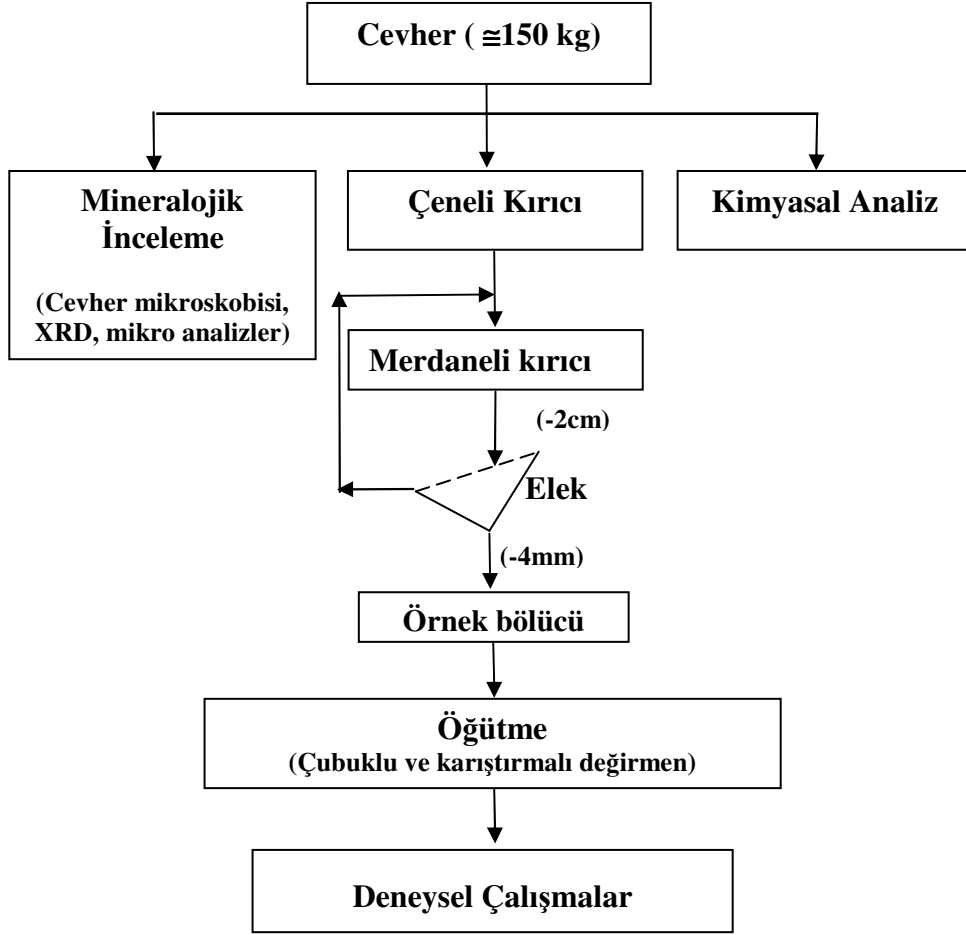
### **2.3. Mineralojik Analiz**

#### **2.3.1. Cevher Mikroskobisi İncelemeleri**

Akoluk cevherinin mineralojik incelemeleri için cevherden seçilen parçalardan parlak kesitler hazırlanmıştır. Bu parçalar epoksi reçinede kalıba dökülerek alüminyum oksit parlatma tozlarıyla kademeli olarak parlatılmıştır. Bu kesitler cevher mikroskobu ile detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmalar yağlı ortamda Leitz Wetzlar 1432 cevher mikroskobu altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Deneysel çalışmaların akım şeması



Şekil 2.2. Örnek hazırlama işlemleri akım şeması

### 2.3.2. SEM-EDS ve EPMA Analizleri

Detaylı mineralojik analizler, MTA'da EDAX Genesis 4XMI Model EDS (energy dispersive spectroscopy) problu FEI Quanta 400MK2 Model SEM (Scanning electron microscopy) ve CANMET'de (Canada-Mining and Mineral Sciences Laboratories) HITACHI marka taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Optik mikroskopta belirlenen mineralleri doğrulamak ve içerisindeki altın ve gümüş içeriklerini belirlemek için mikro analizler 20 kV voltajda ve 20-30 nA prob akımında çalıştırılan 5 dalga boyu saçınımlı spekrometre (WDS-wavelength dispersive spectrometers) ile donanımlı olan JEOL JXA 8900 marka elektron prob X-ray mikroanalizör (EPMA-electron probe X-ray microanalyzer) ile yapılmıştır (Şekil 2.3). Bu analizlerde kullanılan kalibrasyon standartları ve karakteristik X-ray hatları Tablo 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.3. JEOL JXA 8900 marka elektron prob X-ray mikro analizörün görünümü

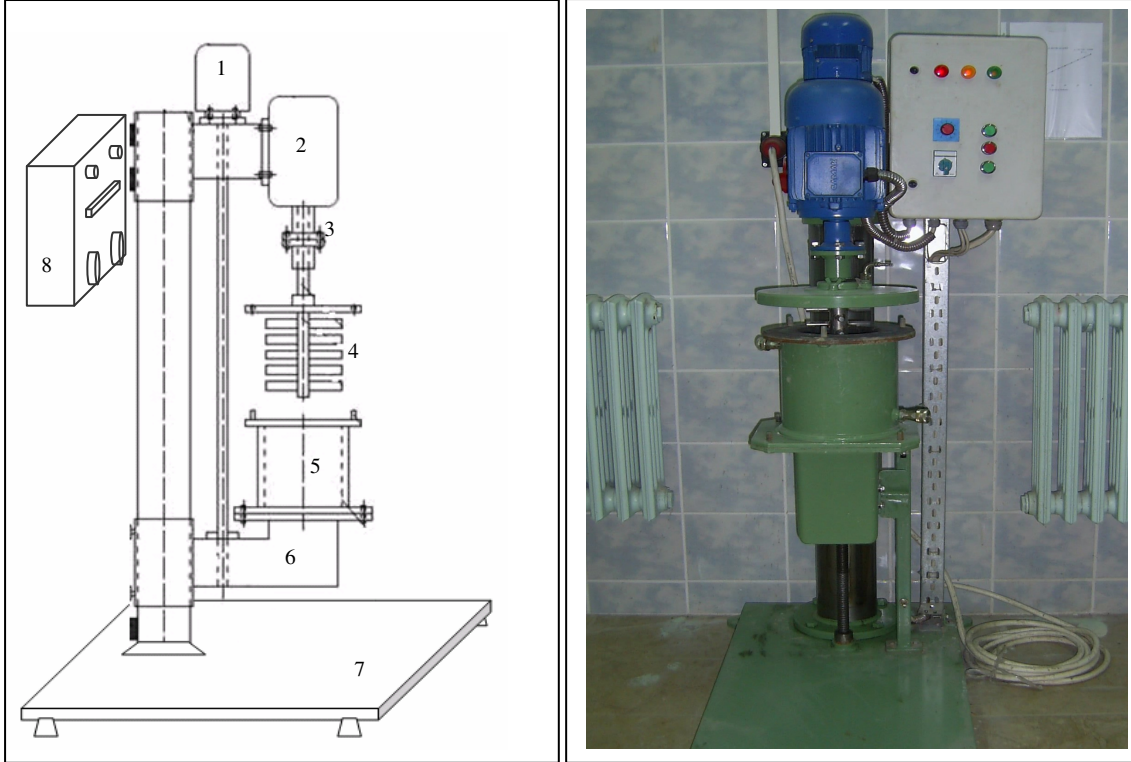
Tablo 2.1. EPMA analizlerinin analitik şartları

Element	X-ray hat	Standart
<b>Sb-Pb-Ag-S fazları</b>		
Sb	L $\alpha$	Stibnit (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Pb	M $\alpha$	Galen (PbS)
Ag	L $\alpha$	Arjentopirit (AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Cu	K $\alpha$	Kalkopirit (CuFeS <sub>2</sub> )
S	K $\alpha$	Stibnit (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
<b>Au-Ag alaşımları</b>		
Au	L $\alpha$	Au85Ag15
Ag	L $\alpha$	Au85Ag15
Cu	K $\alpha$	Au90Ag5Cu5
<b>Framboidal piritler</b>		
Fe	K $\alpha$	Pirit (FeS <sub>2</sub> )
Sb	K $\alpha$	Stibnit (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Cu	K $\alpha$	Kalkopirit (CuFeS <sub>2</sub> )
Zn	K $\alpha$	Sfalerit (ZnS)
As	L $\alpha$	Arsenopirit (FeAsS)
Ag	L $\alpha$	Arjentopirit (AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Pb	M $\alpha$	Galen (PbS)
S	K $\alpha$	Pirit (FeS <sub>2</sub> )
Si	K $\alpha$	Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )
O	K $\alpha$	Hematit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )



## 2.4. Öğütme İşlemleri

Öğütme işlemleri, iç çapı 19,5 cm ve iç uzunluğu 30 cm olan laboratuvar tipi çubuklu değirmen ile yapılmıştır. Deneyler 1 kg örnek, %50 katı oranı ve %30 çubuk şarjı ile 90 dev./dk. dönme hızında yaş olarak gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda, istenilen tane boyutuna ulaşmak için farklı sürelerinde öğütmeler yapılmıştır. İnce öğütme deneylerinde laboratuvar ölçeğinde dikey pinli karıştırıcı değirmen kullanılmıştır (Şekil 2.4). Değirmen; öğütme haznesi, karıştırıcı şaft ve motoru, haznenin hareketini sağlayan motor ve kontrol şalterleri, elektrik sayacı ve hız değiştiricinin bulunduğu kontrol paneli içermektedir. Karıştırma şaftı, eşit aralıklarla yerleştirilmiş 14 adet silindir kesitli (16,4 mm boy-8,9 mm çap) pinlerden oluşmaktadır. Karıştırma şaftını maksimum 3000 dev./dk.'da dönmesini sağlayan 2,2 kW gücünde bir motora sahiptir. Enerji tüketimi karıştırma motoruna bağlı bir elektrik sayacıyla ölçülmüştür. Deneylerde bilye boyutu (1, 3 ve 9,5 mm), öğütme süresi (1, 3, 5, 10 ve 20 dk.) ve karıştırma hızı (750, 1000 ve 1250 dev./dk.) gibi parametreler araştırılmıştır. Her bir öğütme deneyi için belirlenen sürelerde değirmenden pulp şeklinde numune alınmış ve tane boyut analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.4. Karıştırıcı değirmenin a) kesit ve b) genel görünümü (1. Hazne motoru, 2. Karıştırıcı motoru, 3. motor-şaft bağlantısı, 4. Karıştırıcı pinler, 5. Öğütme haznesi, 6. Haznesi tablası, 7. Platform, 8. Kontrol paneli).

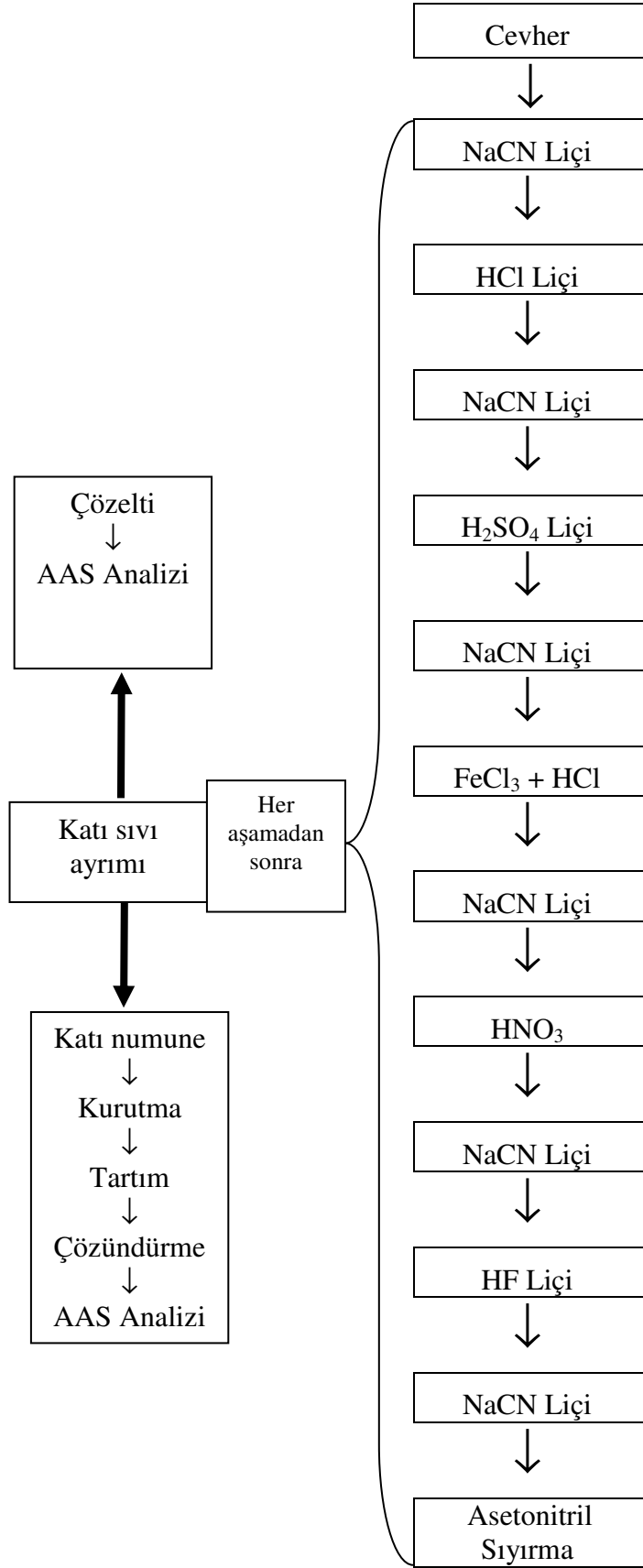


## 2.5. Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç Deneyleri

Tanımlayıcı (diagnostik) liç testleri  $<38 \mu\text{m}'\text{ye}$  ( $d_{80}$ ) öğütülmüş numune ile standart siyanür liçini takip eden asit liçleri ve sonrasında siyanür liçiyle birlikte yapılmıştır. Altın ve gümüşün hangi mineralojik yapı içerisinde bulunduğunu belirlemek için yapılan tanımlayıcı liç deney parametreleri Tablo 2.2'de ve deneysel akış diagramı Şekil 2.5'de verilmektedir. Her bir liç aşamasından sonra katı sıvı ayırımını takiben yapılan siyanür liç çözeltilerinin atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) altın ve gümüş analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir aşamadan sonra katı kısımdan asit çözündürülmesiyle metal içerikleri belirlenerek verim hesaplamaları yapılmıştır.

Tablo 2.2. Akoluk cevherinin tanımlayıcı liç parametreleri (Lorenzen ve Van Devanter, 1993; Lorenzen, 1995; Henley vd., 2000; Celep vd., 2005 ve 2009).

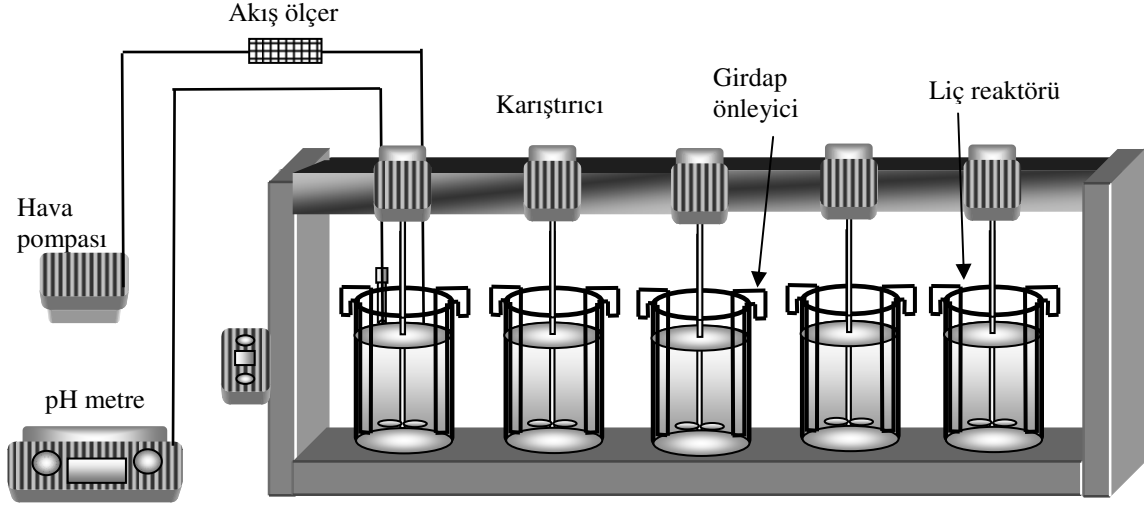
İşlem	Reaktif	Liç Parametresi	Konsantrasyon	Çözündürülecek Mineraller
Siyanür liçi	NaCN	24 saat, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Asit liçi-I	HCl	L/S=2:1, 8 saat; 60°C	% 12 (v/v)	Kalsit, dolomit, Galen
Siyanür liçi	NaCN	24 saat, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Asit liçi -II	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K/S=2:1, 5 saat; 80°C	% 48 (v/v)	Cu-Zn sülfürler, pirit
Siyanür liçi	NaCN	24 saat, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Asit liçi -III	FeCl <sub>3</sub> + HCl	K/S=2:1, 8 saat, 95°C	100 gr/L + 2 mol/L	Sfalerit, galen, tetrahedrit
Siyanür liçi	NaCN	24 saat, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Asit liçi -IV	HNO <sub>3</sub>	K/S=2:1, 6 saat; 60°C	% 33 (v/v)	Pirit, arsenopirit
Siyanür liçi	NaCN	24 h, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Asit liçi -V	HF	K/S=2:1, 6 saat	% 20 (v/v)	Silikatlar
Siyanür liçi	NaCN	24 saat, pH: 10,5	1,5 gr/L	Altın, gümüş
Sıyırma	Asetonitril +NaCN	K/S=2:1, 6 saat	% 40 (v/v) + 10 gr/L	Karbon üzerine kaplı altın



Şekil 2.5. Tanımlayıcı liç deneyleri akım şeması

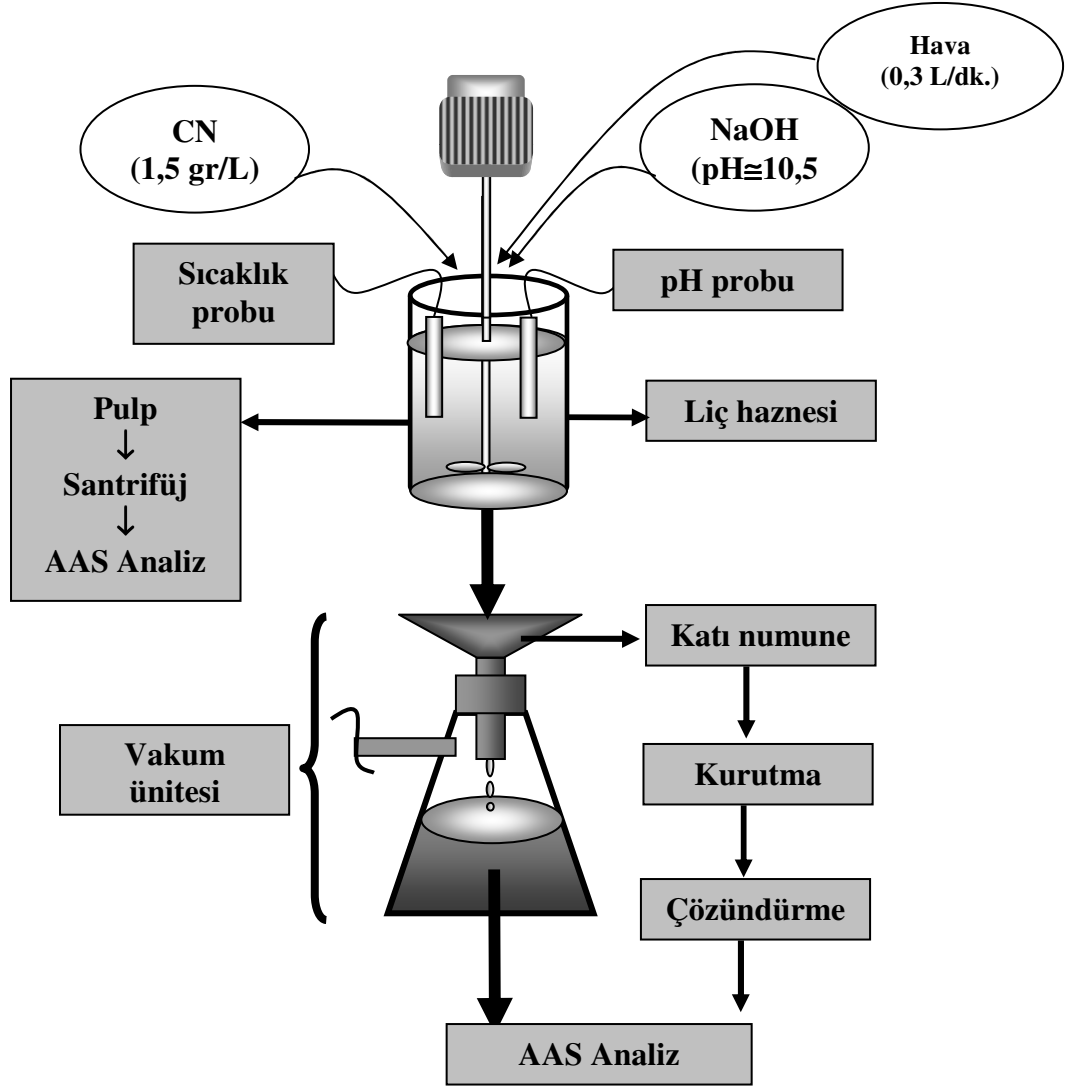
## 2.6. Siyanür Liç Deneyleri

Ön işlem yapmadan ve ön işlemler (tanımlayıcı liçler, ince öğütme, kavurma, alkali sülfür liçi, alkali liçleri) sonrasında Au ve Ag kazanımı için siyanür liç deneyleri Şekil 2.6'da gösterilen çoklu karıştırmalı liç deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Düzenekte karıştırma hızı ayarlanabilen tek bir motora bağlı 5 farklı şaft bulunmaktadır. Her bir hazneye ayrı hava girişi sağlanmaktadır.



Şekil 2.6. Karıştırmalı liç deney düzeneği

Şekil 2.7'de görülen düzeneğe yerleştirilen 1 L'lik cam hazne içerisine cevher numunesi ve 0,2 L su ilave edildikten sonra pulpun pH'ı sodyum hidroksit ile  $\approx 10,5$  değerine ayarlanmıştır. pH probu deneylerden önce pH'ı 4, 7 ve 10 olan tampon çözeltileriyle (Merck) kalibre edilmiştir. 24 saatlik liçler 1,5 gr/L NaCN konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 50-400 gr/t konsantrasyonlarında kurşun nitratın  $[(Pb(NO_3)_2)]$  siyanür liçine etkisi araştırılmıştır. Deneylerde belli aralıklarla çözeltilerden örnekler alınarak (10 ml) santrifüj cihazında katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerden serbest siyanür, Au ve Ag analizleri yapılmıştır. Deney parametreleri Tablo 2.3'de verilmektedir. Liç testleri sonunda filtrasyon ile katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı numuneler etüvde kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak alınan temsili numuneler HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> ve HF asitleri yardımıyla çözündürülmüş ve çözeltilerden Atomik Absorpsiyon Spektrometre'de (AAS-Perkin Elmer AAnalyst 400) ile Au ve Ag analizleri yapılmıştır (Van Loon ve Barefoot, 1989; Varma, 1988).



Şekil 2.7. Siyanür liç deney düzeneği ve akım şeması

Tablo 2.3. Siyanür liç deney parametreleri

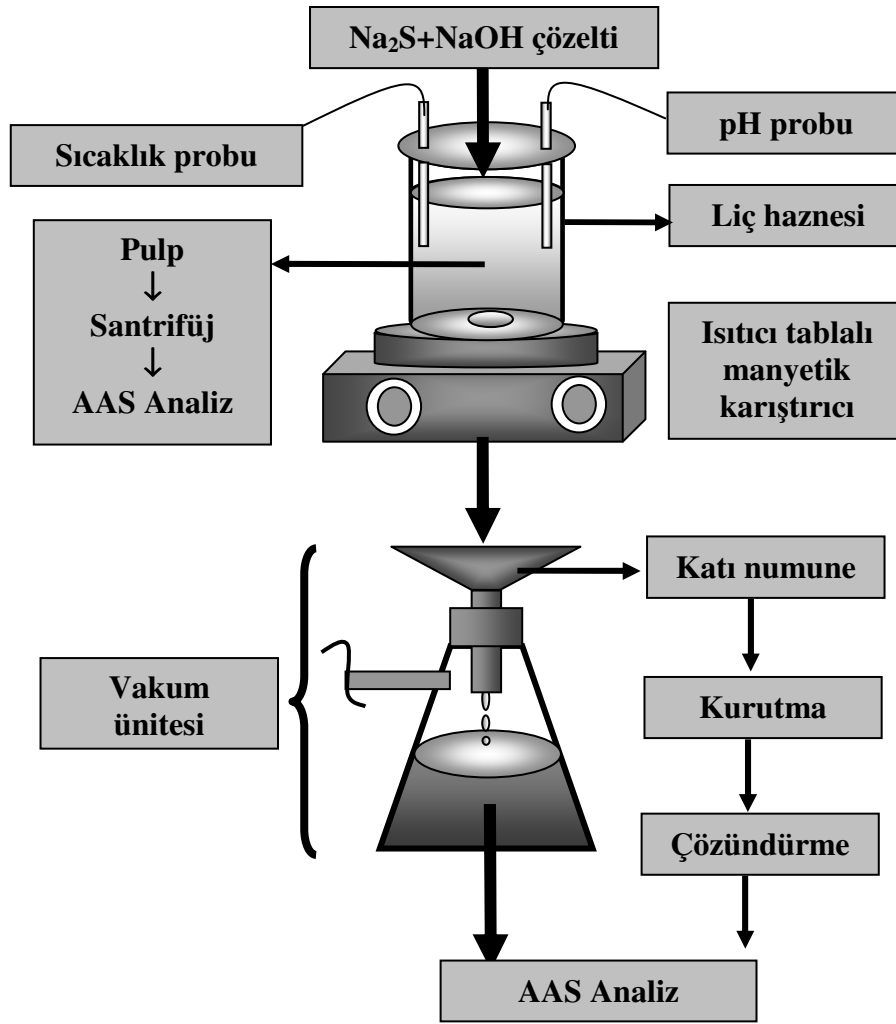
Parametre	Birim	Değer
NaCN konsantrasyonu	gr/L	1,5
Örnek miktarı	gr	70
Çözelti hacmi	L	0,2
Katı oranı (ağırlıkça)	%	26
Sıcaklık	°C	20±2
Liç süresi	saat	24
Karıştırma hızı	dev./dk.	750
Tane boyutu ( $d_{80}$ )	$\mu\text{m}$	5-50
Hava miktarı	L/dk.	0,3
pH (NaOH)	-	10,5±0,3

## 2.7. Kavrurma Deneyleri

Akoluk cevherinin yapılan ön mineralojik incelemelerine göre, cevherde altın ve gümüşün sülfürlü mineraller ile ilişkili olarak bulunduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, kavrurma yöntemiyle sülfürlü yapıların bozundurulması ve sonrasındaki siyanür liçinde altın ve gümüş verimlerinin artırılması hedeflenmiştir. Çubuklu ve karıştırmalı değirmenlerde  $<15 \mu\text{m}$ 'ye ( $d_{80}$ ) öğütülmüş cevher numuneleri porselen kroze içerisinde havalı ortamda kavrurma fırınında kavrulmuştur. Kavrurma işlemi sabit kalma süresinde (1 saat)  $200-700^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tane boyutunun etkisini gözlemek için  $15 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  ve  $5 \mu\text{m}$  ( $d_{80}$ ) boyutundaki cevher numuneleri  $500^\circ\text{C}$ 'de kavrulmuştur. Kavrurma esnasında oluşan ürünler ile altın ve gümüş yüzeylerinin kaplanmasını engellemek amacıyla kavrurma sonrasında  $70^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle karıştırmalı sıcak su liçi yapılmıştır. Filtrasyon ve kurutma işlemlerinden sonra bu numuneler ve diğer kavrulmuş numuneler geleneksel siyanür liçiyle altın ve gümüş verimleri araştırılmıştır.

## 2.8. Alkali Sülfür Bozundurma Liç Deneyleri

Yapılan önceki çalışmalar ile cevherin refrakter özellik gösterdiği, gümüş ve altın içeren minerallerin başlıca antimonlu sülfür mineralleri olduğu ortaya koyulmuştur (Celep vd., 2006b ve 2009). Altın ve gümüş içeren sülfürlü cevherlerin alkali sülfür liçi ile değerlendirilmesiyle ilgili olarak pek çok çalışma yapılmasına (Ubal dini vd., 2000; Ficeriová vd., 2002, 2005a.b; Baláz vd., 2003) karşın, andorit ( $\text{Sb}_3\text{PbAgS}_6$ ) ve zinkenit ( $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ ) gibi sülfürlü mineralleri içeren cevherler için çalışma yapılmadı görülmüştür. Bu amaçla, Akoluk cevheri için siyanür liçinden önce alkali sülfür bozundurma ön işleminin uygulanmasının olumlu sonuçlar vereceği düşünülerek deneyler tasarlanmıştır. Bu minerallerin bozundurulması refrakter özellikte bulunan Au/Ag'nin açığa çıkarılması amaçlanmıştır. Cevher numunesinin çubuklu değirmende ( $d_{80}$ :  $<50 \mu\text{m}$  ve  $15 \mu\text{m}$ ) ve karıştırmalı değirmende ( $d_{80}$ :  $<5 \mu\text{m}$ ) öğütülmesi sonrasında sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ve sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ortamında bozundurulması araştırılmıştır (Şekil 2.8). Deneylerde  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{NaOH}$  konsantrasyonları (1-4 mol/L), sıcaklık ( $20-80^\circ\text{C}$ ), tane boyutu ve süre (5-10 dk.) gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneysel parametreler ve uygulanan değerleri Tablo 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.8. Alkali sülfür liç deney düzeneği ve akım şeması

Tablo 2.4. Alkali sülfür liç deney parametreleri

Parametre	Birim	Değer
$\text{Na}_2\text{S}$ konsantrasyonu	mol/L	1-4
$\text{NaOH}$ konsantrasyonu	mol/L	1-4
Örnek miktarı	gr	70
Kıta oranı (ağırlıkça)	%	26
Çözelti hacmi	L	0,2
Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$	20-80 $\pm$ 2
Liç süresi	saat	2
Karıştırma hızı	dev./dk.	750
Tane boyutu ( $d_{80}$ )	$\mu\text{m}$	5-15-50
pH ( $\text{NaOH}$ )	-	>13

Deneyler 1 L'lik cam hazne içerisinde manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Na<sub>2</sub>S ve NaOH içeren 0,2 L çözelti sisteme ilave edilmiş ve çözelti sıcaklığının istenilen değere ulaşınca kadar beklenilmiştir. Daha sonra numune ilave edilmiş ve sabit sıcaklıkta 2 saat süreyle liç edilmiştir. Liç esnasında çözeltilerden örnekler alınarak (10 ml) santrifüjle katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Liç sonunda filtrasyon ile katı sıvı ayrımı yapılarak çözeltilerden ve katı örneklerden AAS'de element analizleri yapılmıştır. Liç katıları kurutulup tartıldıktan sonra siyanür liçine tabi tutularak Au ve Ag verimleri araştırılmıştır.

## 2.9. Alkali Bozundurma Liç Deneyleri

Alkali sülfür liç deneylerinde, NaOH konsantrasyonunun artışıyla birlikte antimon çözünme veriminin arttığı görülmüştür. Literatürde NaOH'in purustit, pirarjirit ve stibnit minerallerini çözdüğü belirtilmektedir (Ubal dini vd., 2000; Smincáková ve Komorová, 2005; Smincáková, 2009). Andorit ve zinkenit gibi altın/gümüş içeren mineralleri içeren refrakter antimonlu sülfür cevherleriyle yapılmış sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit ile alkali liçi çalışması bulunmamaktadır. Bu gerekçelerle, NaOH, KOH ve kireç ile alkali bozundurma deneyleri tasarlanmıştır. NaOH ve KOH konsantrasyonları (0,5-5 mol/L), sıcaklık (20-80°C), tane boyutu ( $d_{80}$ : <5, 15, 50  $\mu$ m) ve süre gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneyler Şekil 2.8'deki deney düzeneğinde yapılmıştır. Deneysel parametreler ve değerleri Tablo 2.5'de verilmektedir. Kireç için sadece 1 mol/L konsantrasyonunda, 80°C sıcaklık ve 15  $\mu$ m tane boyutu parametrelerinde ön işlem deneyi yapılmıştır.

Tablo 2.5. Alkali liçi deney parametreleri

Parametre	Birim	Değer
NaOH konsantrasyonu	mol/L	0,5-5
KOH konsantrasyonu	mol/L	0,5-5
Örnek miktarı	gr	70
Katı oranı (ağırlıkça)	%	26
Çözelti hacmi	L	0,2
Sıcaklık	°C	20-80±2
Liç süresi	saat	2
Karıştırma hızı	dev./dk.	750
Tane boyutu ( $d_{80}$ )	$\mu$ m	5-15-50
pH	-	>13

Alkali liç deneyleri 1 L'lik cam hazne içerisinde manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Alkali reaktifi içeren 0,2 L çözelti reaktöre ilave edildikten ve istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra cevher numunesi ilave edilerek 2 saat süreyle liç edilmiştir. Liç esnasında çözültiden örnekler alınarak santrifüjle katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Berrak çözelti Sb çözünmesini takip etmek için analiz edilmiştir. Liç sonunda katı sıvı ayrımı yapılarak çözültiden ve katı örneklerden Sb, Fe, Zn, Cu, Pb, Ag ve Au analizleri yapılmıştır. Alkali liç deneyleri sonrası katı kısımlar kurutulup tartıldıktan sonra siyanür liçine tabi tutularak Au ve Ag verimleri araştırılmıştır.

## 2.10. Analiz Yöntemleri

Tane boyut analizleri Malvern Hydro 2000 MU model lazer tane boyut analiz cihazı ile yapılmıştır. Karıştırmalı değirmende her bir öğütme deneyi için belirlenen sürelerde değirmenden pulp şeklinde numuneler alınmış ve tane boyut analizleri yapılmıştır. Malvern Mastersizer cihazının fotoğrafı ve genel çalışma prensibi Ek 1'de verilmektedir.

Siyanür liç deneyleri esnasında alınan numunelerden ve liç sonu çözültülerinde serbest siyanür tayini gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) titrasyonu ile yapılmıştır. Analiz yöntemi Ek 2'de verilmektedir.

Liç deneyleri esnasında alınan çözültiden metal kazanma verimi hesaplarını yapmak için liç sonu katı numunelerden metal tayini yapılmıştır. Katı kısım asitlerle çözüldürüldükten sonra analiz edilmiştir. Çözüldürme ve verim hesaplama yöntemleri Ek 3'de verilmektedir.

Cevher numunesinin beslemesinden, liç deneylerinde alınan numunelerden, liç sonu çözültülerinden ve deney sonu liç katılarının asitler ile çözüldürülmesinden sonra elde edilen çözültülerin Au, Ag, Sb, Fe, Zn, Pb ve Cu analizleri Perkin Elmer-AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi'nde (AAS) yapılmıştır. Analiz yöntemi, parametreler ve cihazın özellikleri Ek 4'de verilmektedir.



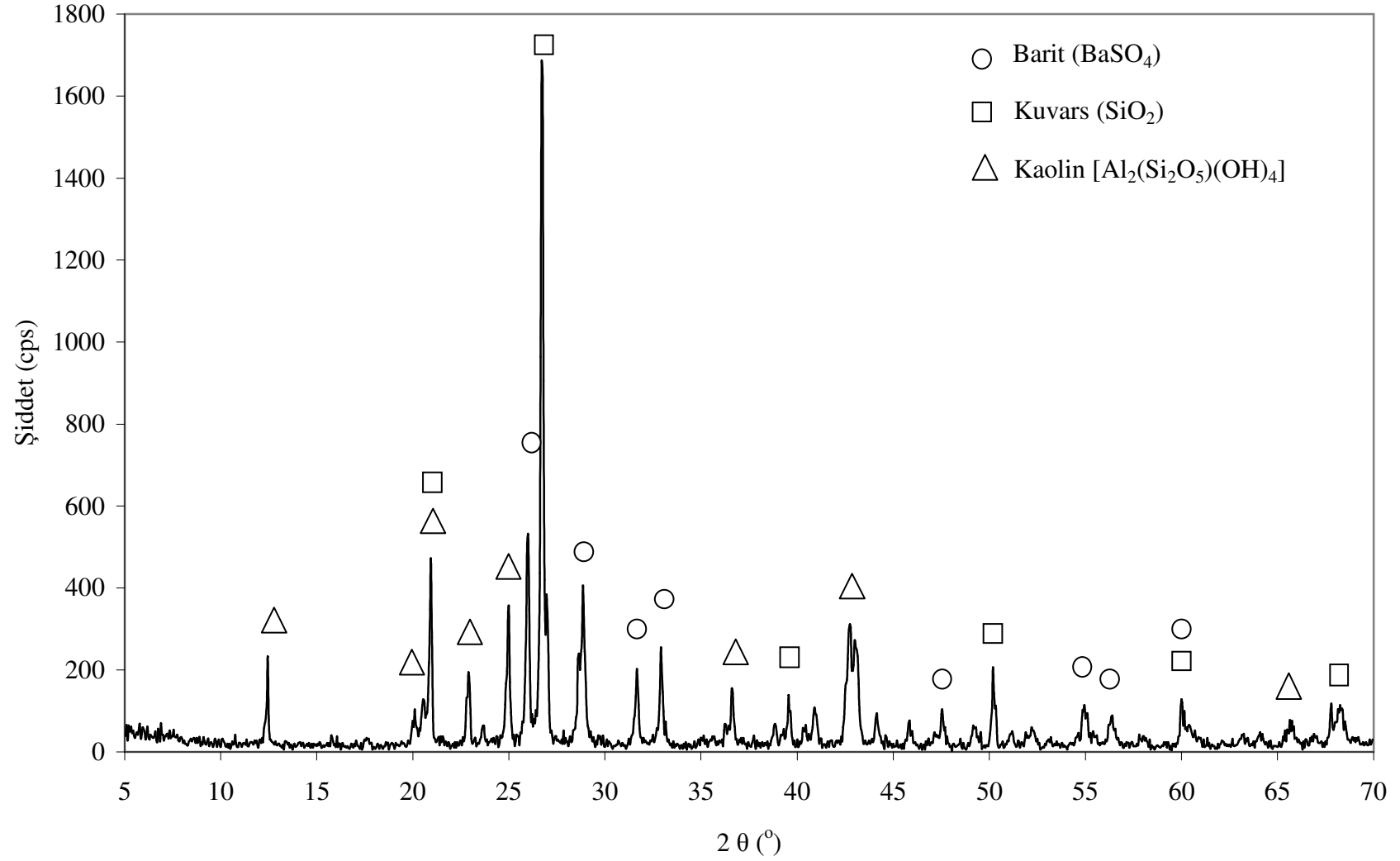
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Kimyasal ve X-ışını Difraksiyonu Analizleri

Akoluk cevherinin temsili numunesinin kimyasal analizi göre, altın ve gümüş tenörleri sırasıyla 20,2 gr/ton Au ve 220 gr/ton Ag olarak belirlenmiştir (Tablo 3.1). Ayrıca cevherin Pb, Zn, ve Sb içerikleri yüksektir. Cevherin XRD, kimyasal analiz ve cevher mikroskopisi analizlerine göre çoğunlukla barit, kuvars ve kaolin grubu kil minerallerinden, kalan diğer kısmın ise framboidal pirit, stibnit, sfalerit, galen, andorit ve zinkenit gibi sülfürlü minerallerden oluştuğu görülmektedir (Tablo 3.2)(Şekil 3.1).

Tablo 3.1. Akoluk cevherinin temsili numunesinin kimyasal bileşimi

Bileşik	İçerik (%)	Element	İçerik (gr/ton)
SiO <sub>2</sub>	52,15	Au	20,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,71	Ag	220,0
BaSO <sub>4</sub>	29,10	As	261,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	Cu	472,7
CaO	0,14	Zn	%1,5
MgO	0,07	Pb	4283,9
Na <sub>2</sub> O	0,04	Hg	>100
K <sub>2</sub> O	0,38	Sr	3087,9
TiO <sub>2</sub>	0,80	Sb	%1,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	Ni	6,0
MnO	0,01	V	16,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	Zr	40,7
Top. S	6,89	U	4,8
Top. C	0,05	Cd	62,7
Ateşte kayıp	4,60	Ga	8,5



Şekil 3.1. Cevher numunesinin X-ışını difraksiyonu

Tablo 3.2. Akoluk cevherinin yaklaşık mineralojik bileşimi

Mineral	İçerik (%)
Kuvars	35-37
Kaolin	25-27
Barit	30-32
Sülfürlü mineraller (Pirit, sfalerit, galen, stibnit, zinkenit)	4-5

Çubuklu değirmende yaş olarak %100'ü 850 µm'nin altına öğütülen numuneden kurutma sonrasında yaklaşık 1200 gr temsili numune alınarak 850, 600, 300, 150, 75 ve 38 µm'lik elek serisi kullanılarak elek analizi yapılmıştır. Elde edilen her bir fraksiyonun yaş kimyasal çözündürme sonrasında altın ve gümüş içerikleri belirlenmiştir (Tablo 3.3). Bu tane boyutu koşullarına göre cevherin ≤38 µm tane boyutunun Au ve Ag içerikleri sırasıyla %22,76 ve %24,22 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3. Akoluk temsili numunesinin elek analizi ve boyuta göre Au, Ag içerikleri

Tane boyutu (µm)	Miktar (%)	Küm. elek altı (%)	Tenör(gr/t)		Dağılım (%)	
			Au	Ag	Au	Ag
+850	7,09	100	20,13	92,19	7,58	4,72
-850+600	14,88	92,91	21,09	117,55	16,67	12,63
-600+300	22,15	78,03	18,42	139,24	21,66	22,26
-300+150	15,80	55,88	18,28	140,49	15,34	16,03
-150+75	9,72	40,08	15,07	153,56	7,78	10,78
-75+38	7,60	30,36	20,35	170,83	8,21	9,37
-38	22,75	22,75	18,85	147,49	22,76	24,22
Toplam	100,00		18,83	138,54	100,00	100,00

### 3.2. Cevher Mineralojisi

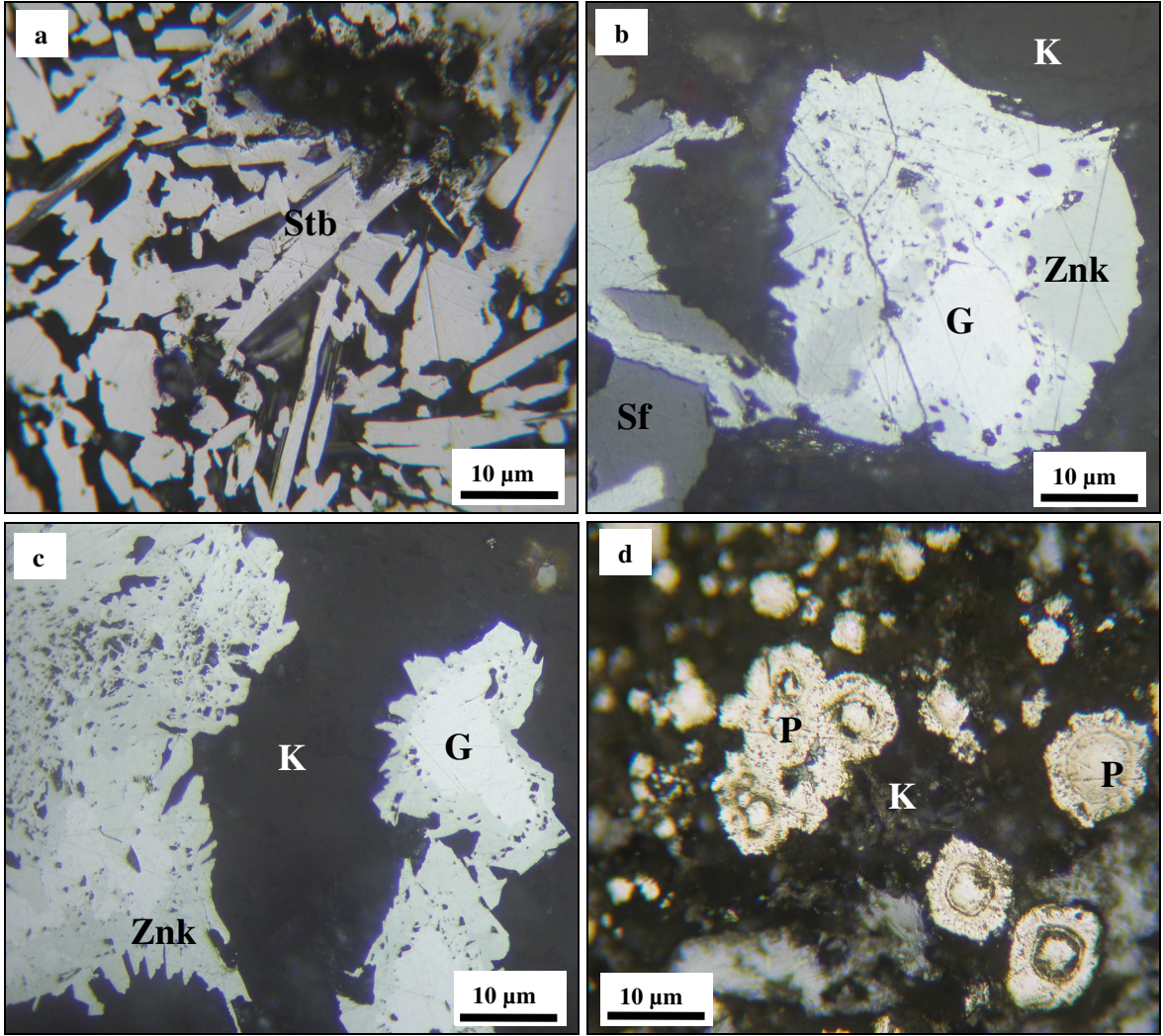
Akoluk sahasının cevherli zonundan alınan temsili örneklerin kimyasal analizine göre cevherde altının (20 gr/t) yanında önemli miktarda (220 gr/t) gümüşün de bulunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle gerek mineralojik açıdan ve gerekse kazanım açısından altının yanı sıra gümüş için de detaylı olarak çalışılması amaçlanmıştır. Cevher mikroskobu ve elektron mikroskobu (SEM-EDS ve WDS) yardımıyla gerçekleştirilen incelemeler sonucunda altın tanelerinin (%10-15 Ag içeren) bir kısmının sülfürlü (framoidal pirit, sfalerit, andorit ve zinkenit) ve gang (barit ve kuvars) mineralleri içerisinde küçük

boyutlarda ( $<3 \mu\text{m}$ ) bulunduğu belirlenmiştir. Gümüşün ise çoğunluğunun siyanürde çözünmeyen andorit ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) minerali olarak bulunduğu, çok az bir kısmının ise altın tanelerinin yapısında bulunduğu belirlenmiştir.

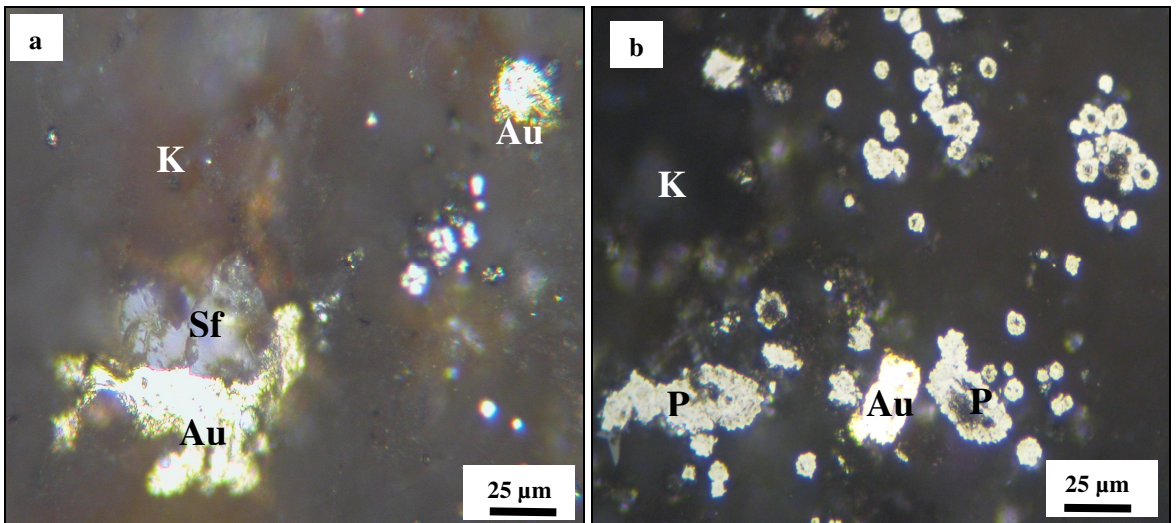
### 3.2.1. Cevher Mikroskobisi İncelemeleri

Kimyasal, mineralojik ve XRD analizlere göre, cevherin çoğunlukla kuvars (%37), barit (%30  $\text{BaSO}_4$ ) ve illit/kaolin grubu kil (%27) minerallerinden, ayrıca daha az miktarlarda da sülfürlü minerallerden oluştuğu görülmektedir. Parlak kesitlerden yapılan cevher mikroskobisi incelemelerinde rastlanan başlıca sülfürlü cevher mineralleri pirit ( $\text{FeS}_2$ ), sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), galen ( $\text{PbS}$ ), stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ve zinkenit'dir ( $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ ) (Şekil 3.2). Bu bulgular, daha önceki yapılan çalışmalarla (Bayburtoğlu ve Türkmen, 1991; Yaylalı, 2000) uyumluluk göstermektedir. Ayrıca Çiftçi (2000), cevherde stibnit ve zinkenitin en yaygın cevher mineralleri olduğunu ve bunların nabit altınla ilişkili şekilde bulduklarını belirlemiştir.

Cevherde altın nabit olarak kuvars ve sülfürlü minerallerle ilişkili olarak ve  $1-88 \mu\text{m}$  tane boyutlarında bulunmaktadır (Şekil 3.3 ve 3.4). Pirit, cevher içerisinde en yaygın sülfürlü mineral olup, iki farklı şekilde görülmektedir. Çok ince taneli özşekilsiz mineraller şeklinde gözlenen piritler,  $<5 \mu\text{m}$  boyutlarında ve saçınımlı tipte mineralizasyon göstermektedir. Framboidal pirit formunda olan pirit mineralleri ise oval hatlara sahip olup, ortalama  $20 \mu\text{m}$  boyutunda gözlenmektedir (Şekil 3.5). Bunlar numune içerisinde sıklıkla bir araya gelerek framboidal pirit kümelerini oluşturmaktadırlar. Andorit minerali öz şekilsiz taneler şeklinde veya yarı öz şekilli prizmatik mineraller şeklinde gözlenmiştir. Andorit minerallerinin çoğunda saçınımlı şekilde altın gözlenmektedir (Şekil 3.4). Tanımlanmasında polarizan mikroskobun yanında SEM-EDS ve WDS analizlerinden yararlanılmıştır. Sfalerit numune içerisinde genellikle tane boyu  $30-100 \mu\text{m}$  aralığında değişen öz şekilsiz mineraller şeklinde gözlenmekte ve genellikle framboidal pirit ile kenetli şekilde bulunmaktadır (Şekil 3.4). Cevherde stibnit genellikle çubuklar ve latalar şeklinde bulunmakta, bazen de ışınal demetler ve framboidal yapıda görülmektedir (Şekil 3.2). Altın numune içerisinde genellikle framboidal pirit kümelerinin içerisinde gözlenmiştir (Şekil 3.5).

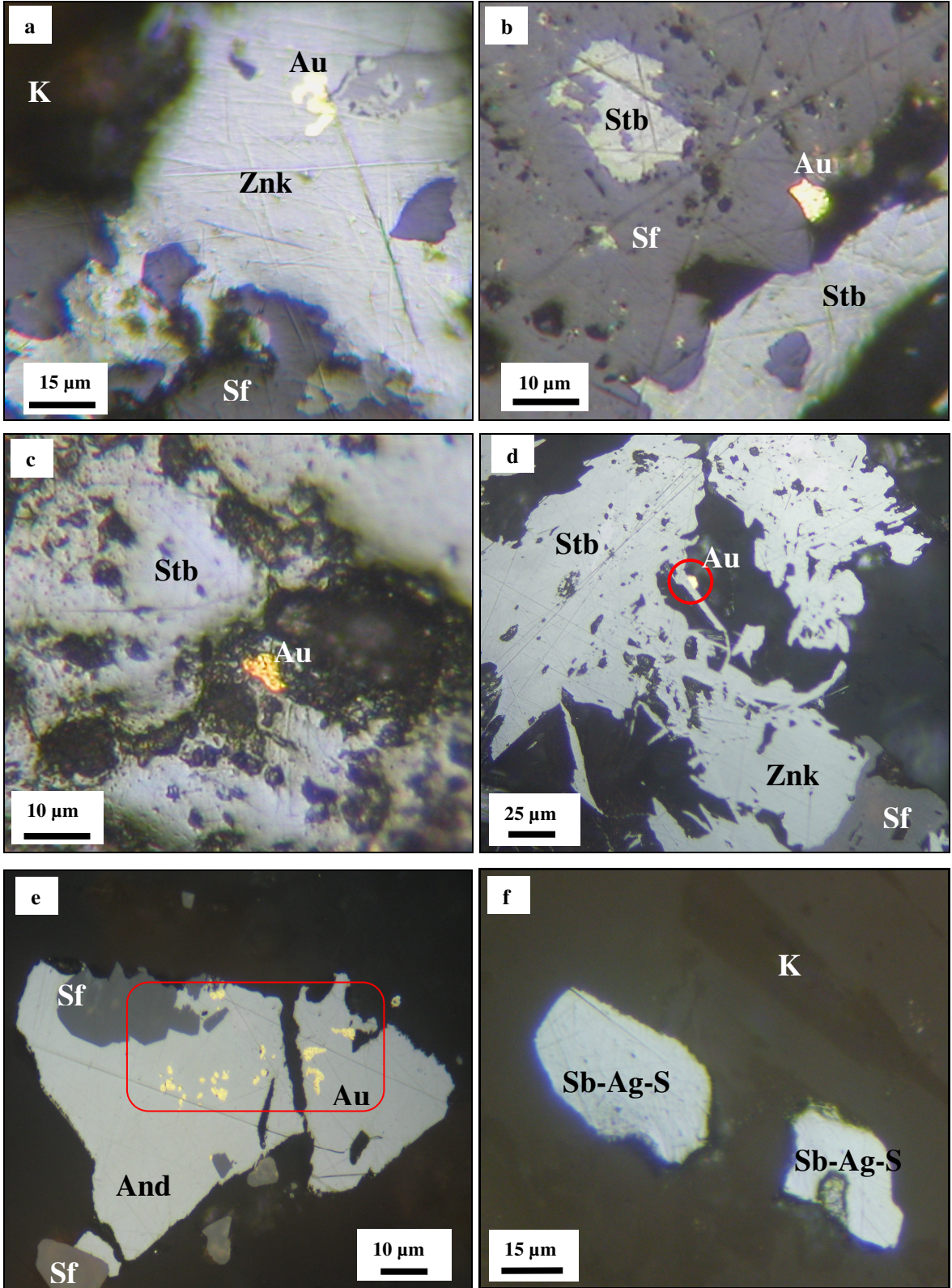


Şekil 3.2. Akoluk cevherinde bulunan cevher mineralleri (Stb: Stibnit; G: Galen; Sf: Sfalerit; Znk: Zinkenit; K: Kuvars; P: Pirit).



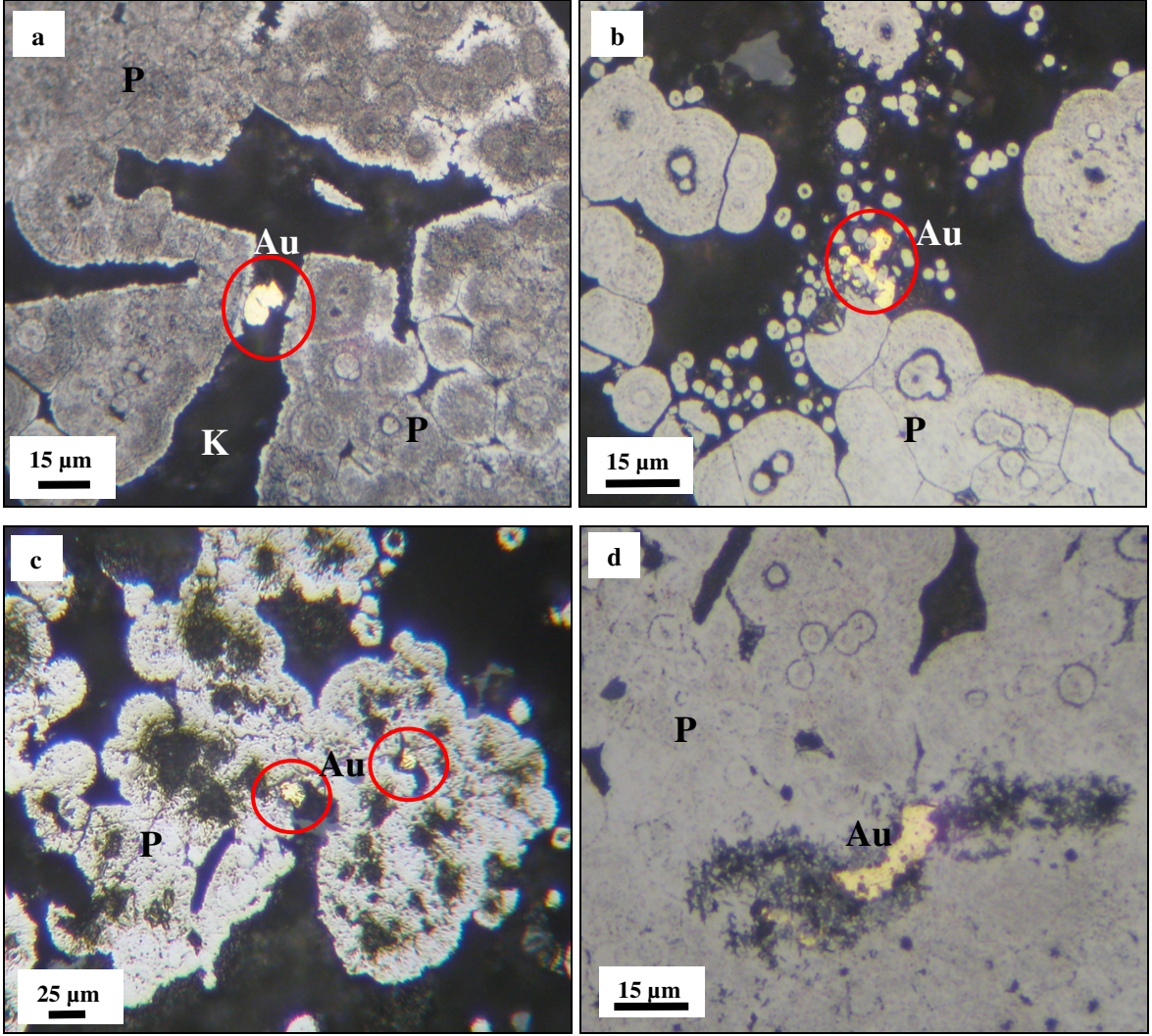
Şekil 3.3. Akoluk cevherinde bulunan serbest altın taneleri (Au: Altın; K: Kuvars; P: Pirit; Sf: Sfalerit).





Şekil 3.4. Cevherde altın ve gümüşün bulunuşu ve diğer minerallerle ilişkisi (a) Zinkenit içerisinde Au tanesi; (b) Sfalerit ve antimonit ile birlikte Au tanesi; (c,d) Antimonit ile birlikte Au tanesi; (e) Andorit içerisinde Au taneleri; (f) Sb-Ag-S mineralleri (Au: Altın; Sf: Sfalerit; K: Kuvars; Znk: Zinkenit; Stb: Stibnit; And: Andorit).





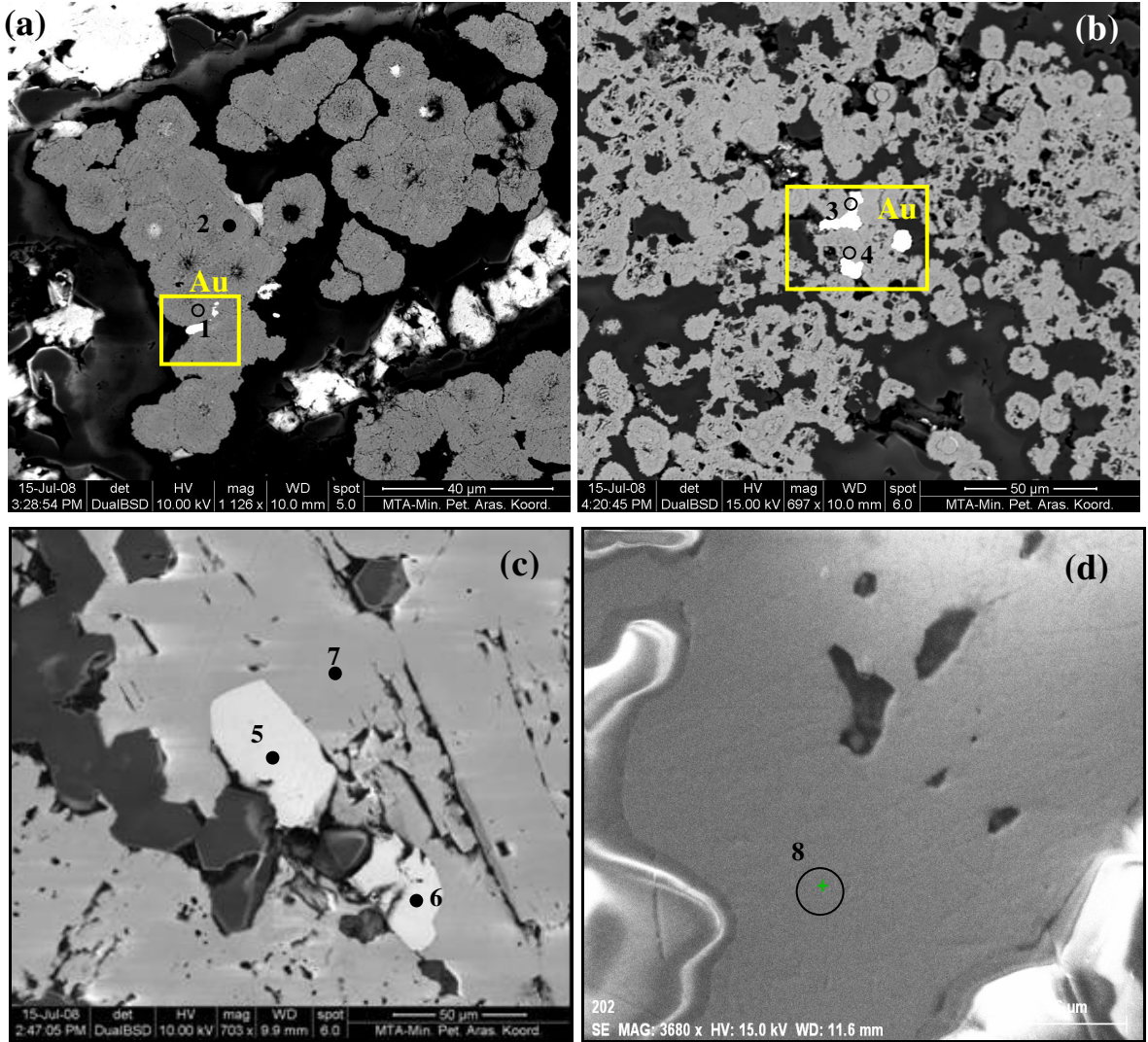
Şekil 3.5. Framboidal piritlerle ilişkili bulunan altın taneleri (a-d)(P: Pirit; Au: Altın; K: Kuvars)

Hazırlanan parlak kesitlerden tane sayım yöntemiyle belirlenen altın tanelerinin 1-88  $\mu\text{m}$  boyutlarında ve çoğunun 3  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük olduğu görülmektedir. Bu görünebilen altın tanelerinin çok küçük boyutlarda olması geleneksel öğütme ile yeterince serbestleşmemesinden dolayı liç veriminin düşük olmasının nedenini açıklamaktadır.

### 3.2.2. Elektron Mikroskop ve Enerji Saçınmlı X-ışınları Mikro Analizi

Akoluk cevher numunesinin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) EDS (energy dispersive spectrometry) spektrumlarına göre detaylı mineralojik analizleri yapılmıştır (Şekil 3.6). Bu analizlere göre, framboidal piritler içerisindeki gözlenen altın tanelerinin

yaklaşık %10 Ag içerdikleri belirlenmiştir (Tablo 3.4). Aslaner ve Ottemann (1972), cevherdeki altın tanelerinin %11-19 Ag içeren nabit altın şeklinde ve bir kısmının zinkenit ( $PbSb_2S_4$ ) minerallerinin içinde kapanım olarak bulunduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen bulgular, bu çalışma sonuçlarını desteklemektedir. SEM-EDS analizlerine göre cevherde gümüşün andorit minerali şeklinde bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6d). Ayrıca gümüş Sb-Ag-S mineral formunda bulunmaktadır. Gümüş içeren altın taneleri framboidal piritlerle beraber serbest halde ve Pb-Sb-S mineralleri içerisinde kapanım (inclusion) olarak bulunmaktadır.



Şekil 3.6. Cevherde altın ve gümüş minerallerinin BSE (Back-Scattered Electron) görüntüleri ve SEM-EDS analiz noktaları



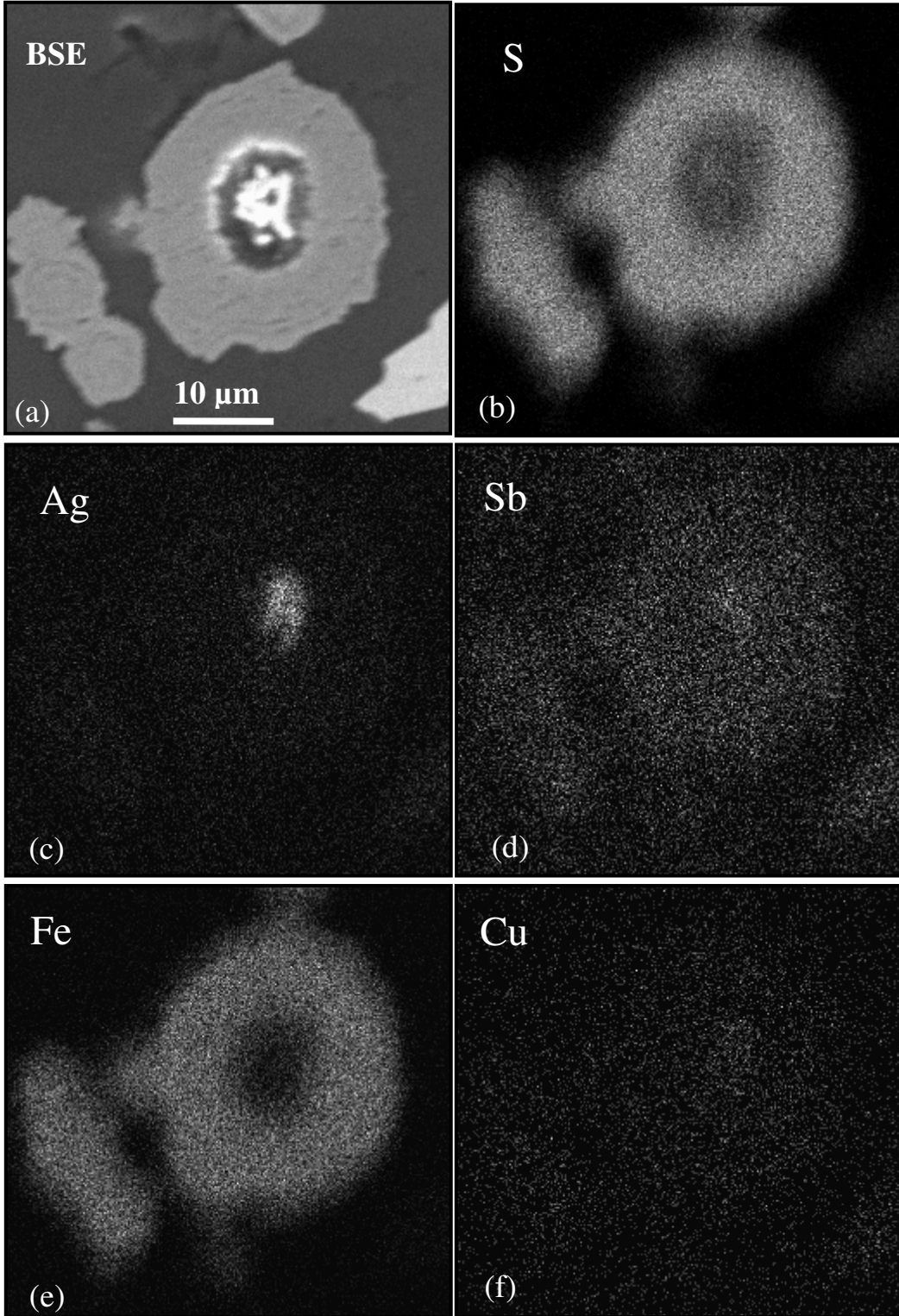
Tablo 3.4. SEM-EDS analizlerinin değerleri (Şekil 3.7’de verilen noktaların)

Nokta	1	2	3	4	5	6	7	8
ađ%	Altın	Pirit	Altın	Altın	Sb-Ag-S	Sb-Ag-S	Kuvars	Andorit
Au	92,1		87,5	89,6				
Ag	7,9		12,5	10,4	12,7	12,1		12,4
Fe		46,9						
Sb					53,0	52,0		41,9
Pb								23,7
S		53,1			34,3	35,9		22,0
Si							45,4	
O							54,6	
Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100

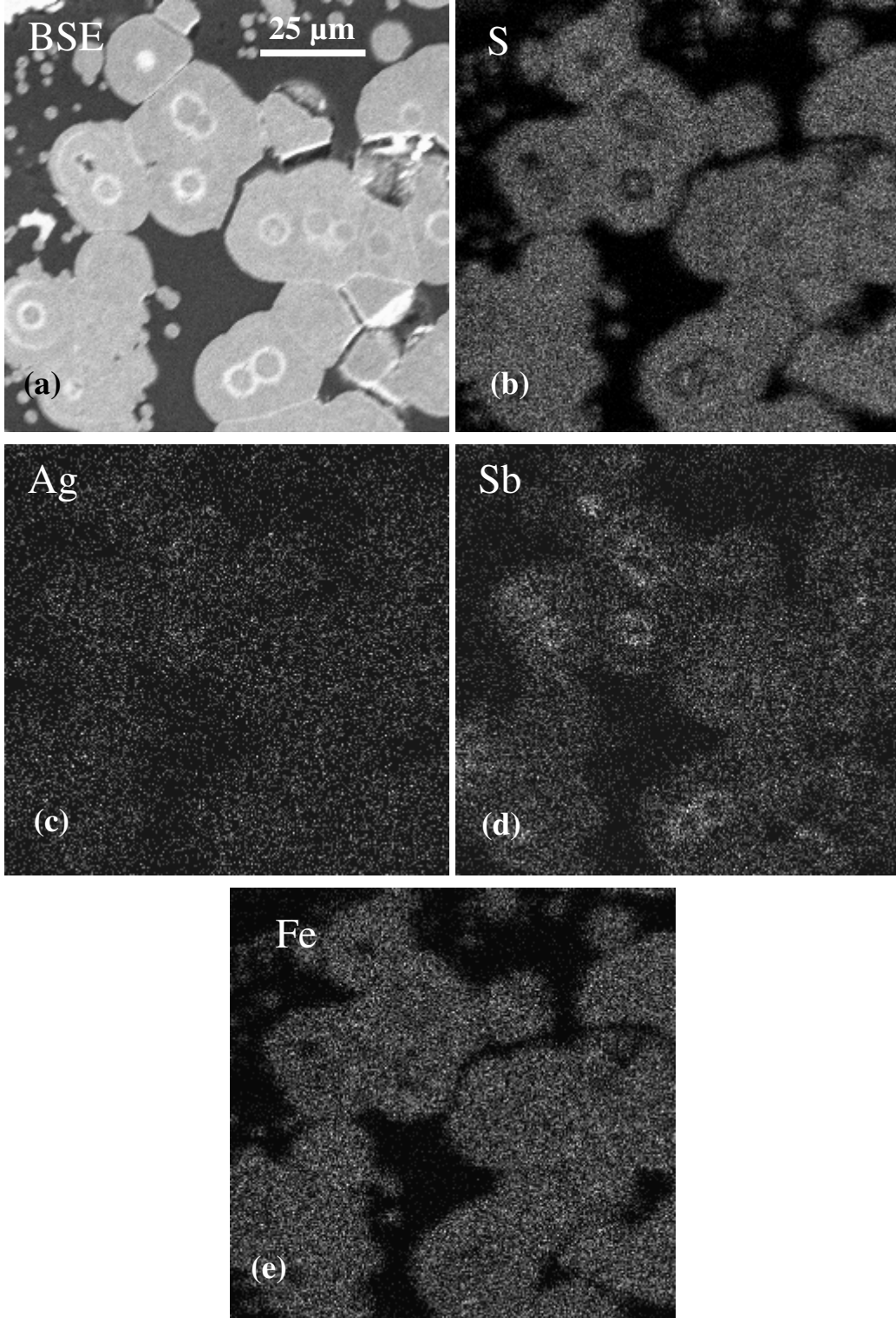
### 3.2.3. X-ışını Haritalama Analizleri (BSE & X-ray haritalama)

Dalga boyu saçınım (WDS) yöntemi temelli haritalama tekniği, cevher içerisindeki mevcut olan mineralleri alansal tarama yöntemiyle belirleyen bir tekniktir (Pownceby vd., 2007). Bu teknik, EDS temelli yöntemlerin mineralleri belirlemede yetersiz kaldığı durumlar için mineral karakterizasyonunda önemli avantaj oluşturmaktadır (Tanaka vd., 2008). X-ışınları haritalama yöntemi, ilgili elementin X-ışını piklerinin toplanmasıyla elde edilmektedir.

Akoluk cevherinde altın ve gümüş içeren minerallere yönelik yapılan X-ışını haritalama (SEM-BSE & X-ışını haritalama) analizlerine göre framboidal piritlerin halkalı (concentric) zonlanma gösterdiği ve bu zonların Sb’ce zengin olduğu görülmektedir (Şekil 3.7). Bu zonların bazıları Sb’nin yanısıra Ag zenginleşmesi de göstermektedir (Şekil 3.8). Bu elementler, piritin kristal yapısı içerisinde olabildikleri gibi çok küçük taneli (nanoparticles) Sb-S ve Sb-Ag-S minerallerinin piritin büyümesi veya kristalleşmesi sırasında da açığa çıkmış olabilmektedir. Altın ve gümüşün siyanürle düşük kazanımı, altın ve gümüş minerallerinin Sb-S mineralleri içerisinde kapanım olarak bulunmalarından ileri gelmektedir. Sb-S minerallerinin genel olarak çözünürlükleri düşük olduğu için Au ve Ag çözünmeden bu mineraller içerisinde kalmaktadır.



Şekil 3.7. Ag-Sb-Cu içeren framboidal piritin SEM-BSE (Back-Scattered Electron) görüntüsü (a) ve X-ray harita analizleri (b.c.d.e.f)



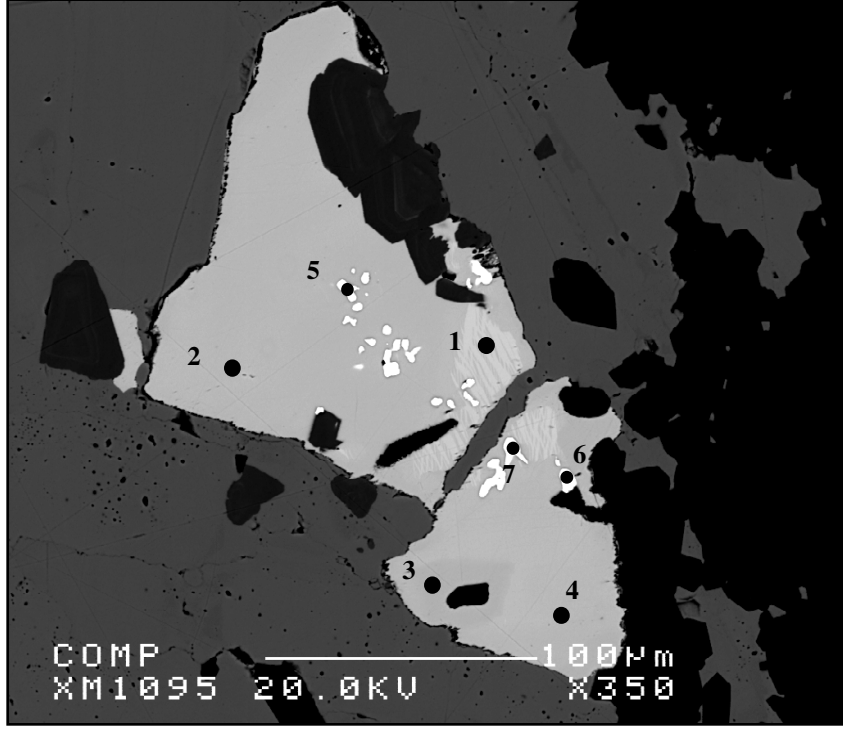
Şekil 3.8. Ag-Sb içeren framboidal piritin SEM-BSE (Back-Scattered Electron) görüntüsü (a) ve X-ray harita analizleri (b.c.d.e)

### 3.2.4. EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) Analizleri

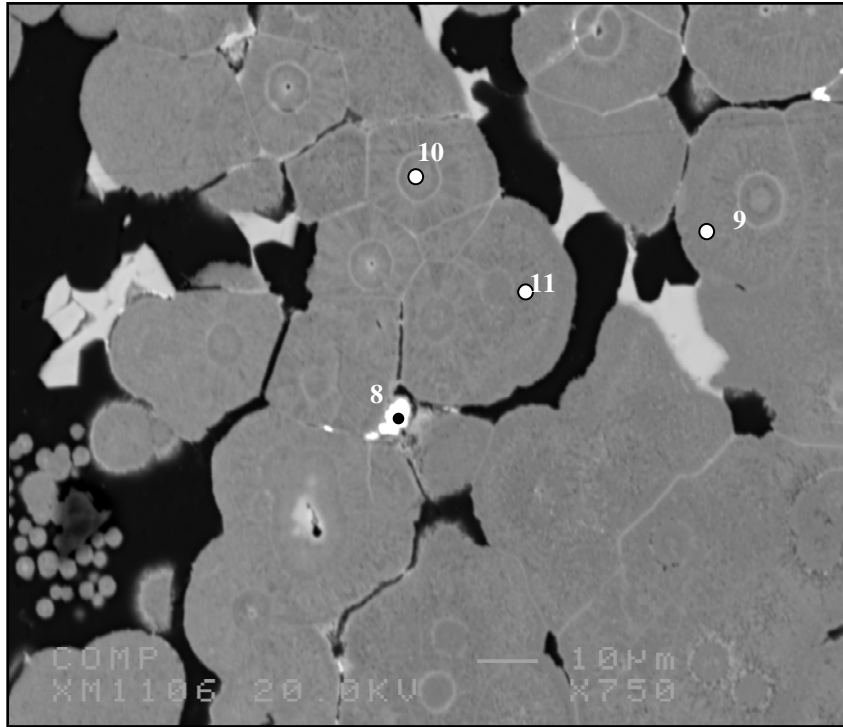
Mineral karakterizasyonunda bir çok avantaja sahip olan elektron prob mikro analizi en önemli ve yaygın kullanılan mikro analitik tekniktir (Pownceby vd., 2007). Elektron mikro prob analizi, EDS sisteminden farklı olarak dalga boyu saçınımlı spektroskopi (WDS) yöntemini kullanarak analiz yapmaktadır (Reed, 2005).

Altın ve gümüş içeren yapıların detaylı mineralojik analizlerini yapmak amacıyla elektron mikro prob X-ray mikro-analizleri (EPMA) yapılmıştır. Cevher mikroskobunda gözlenen ve tanımlanan mineraller ayrıca EPMA ile detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 3.9'da andorit ( $PbAgSb_3S_6$ ) minerali içerisindeki saçınımlı altın taneleri görülmektedir. Altın taneleri yaklaşık %11-14 Ag içermektedir (Tablo 3.5). Andorit mineralinin farklı yerlerinden yapılan analizlere göre yaklaşık %6-11 arasında Ag içerdiği belirlenmiştir. Şekil 3.10 ve 3.11'de framboidal piritlerle ilişki olan altın tanelerinin ve piritlerin görüntüleri verilmektedir. Altın taneleri %12-14 oranında Ag içermektedir. Framboidal piritlerin farklı yerlerinde yapılan analizlere göre <%1 oranında Ag içerdiği görülmektedir (Şekil 3.11). Ayrıca %2-13 oranında Sb ve %1-4 oranında da Pb içermektedirler. Şekil 3.12'de zinkenit ( $Pb_9Sb_{22}S_{42}$ ) ve sfalerit (ZnS) birlikte görülmektedir. Zinkenit mineralinin farklı noktalarından yapılan analizlere göre <%0,4 Ag ve <%1 Cu içerdiği belirlenmiştir. Sfalerit minerali ise <%2 Hg ve <%0,5 Cd içermektedir. Ayrıca bazı zinkenit mineralleri <%0,4 oranında Au içermektedir (Şekil 3.13a). Zinkenit mineralleri ile ilişkili framboidal piritler <%0,1 oranında Au, <%0,2 oranında Ag, <%2 oranında Sb ve <%1 oranında As içermektedir (Şekil 3.13.a)

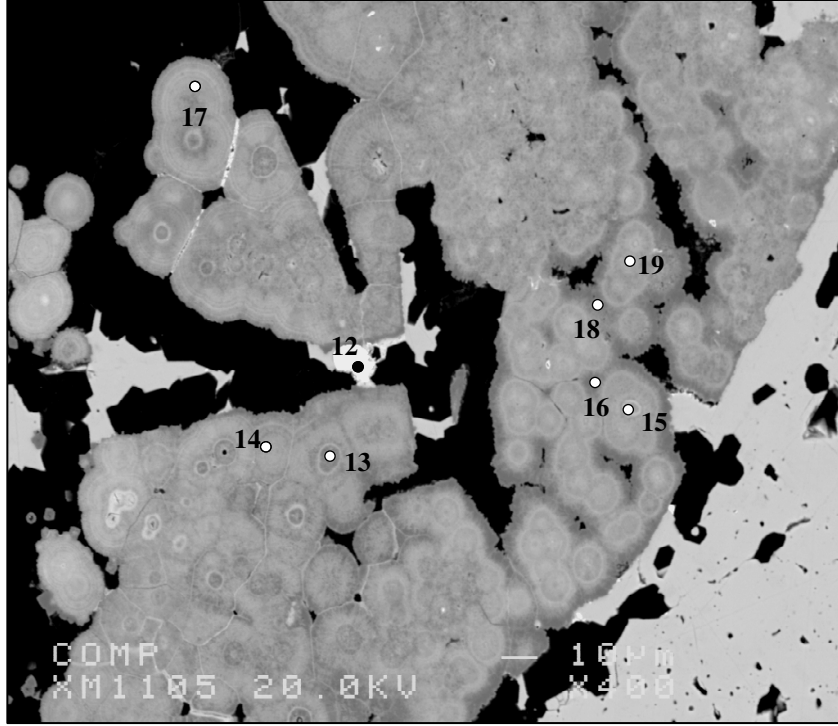
Framboidal piritlerin merkezinden ve halkalı yapılarından yapılan analizlere göre, merkezde Au olmamasına karşın <%0,1 oranında Ag içerdiği, bununla birlikte halkalı yapılarda <%0,3 oranında Au ve <%0,1 oranında Ag içerdiği görülmektedir (Şekil 3.13b)(Tablo 3.5). Ayrıca hem merkezde hem de halkalarda yaklaşık <%1 oranında Sb ve <%0,7 oranında As içerdiği görülmektedir.



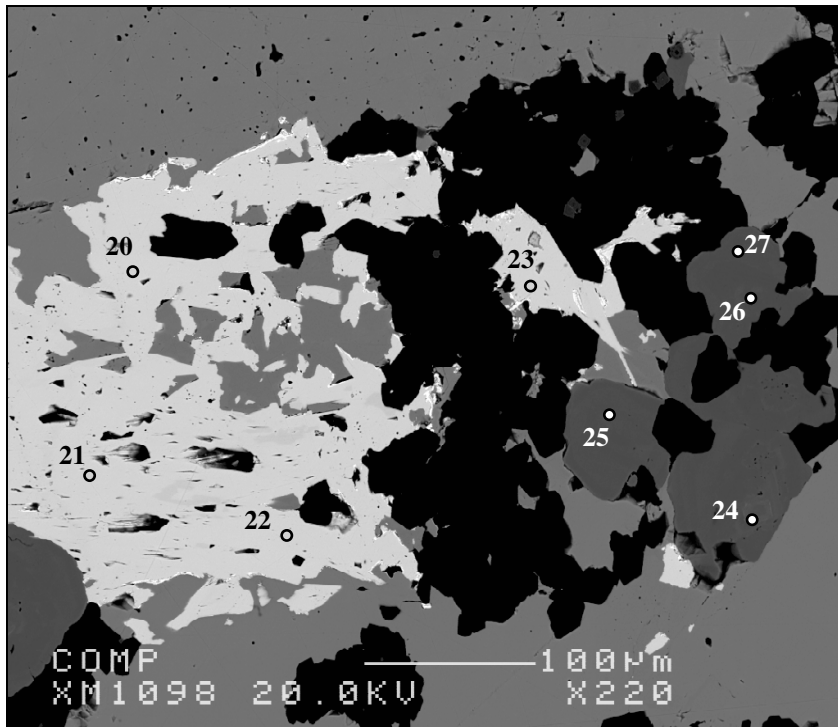
Şekil 3.9. Andorit ( $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$ ) ve altın tanelerinin EPMA analiz noktaları



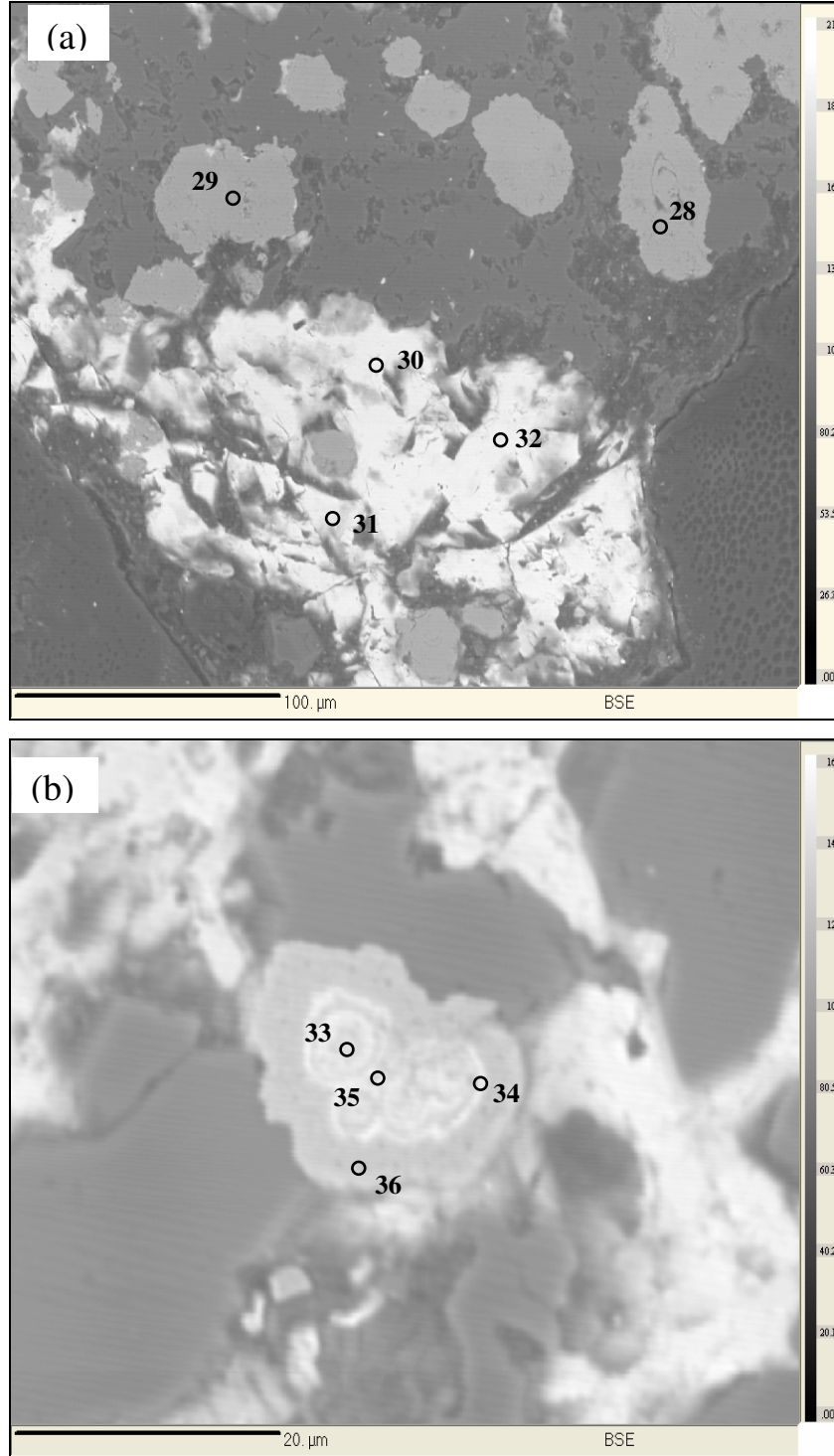
Şekil 3.10. Framboidal piritler ve altın tanesinin EPMA analiz noktaları



Şekil 3.11. Framboidal piritler ve altın tanesinin EPMA analiz noktaları



Şekil 3.12. Zinkenit ve sfalerit minerallerinin EPMA analiz noktaları



Şekil 3.13. Zinkenitler ile ilişkili framboidal piritlerin (a) ve bu piritlerin halkalı zonlarının EPMA analizleri (b)

Tablo 3.5. EPMA analizleri

Nokta ağ%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<b>Au</b>					85,5	88,0	87,2	85,4				87,2							
<b>Ag</b>	6,9	10,1	11,4	9,9	14,6	11,9	12,7	14,6	0,6	0,5	0,7	12,8	0,3	0,5	0,1	0,4	0,3	0,4	0,3
<b>Cu</b>	0,3	1,3	1,5	1,4	0	0,1	0,1		0,2	0,2	0,3	0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
<b>Fe</b>									41,8	36,7	43,1		44,1	45,9	48,1	44,4	48,7	47,3	46,3
<b>Sb</b>	33,9	40,6	42,8	40,8					4,2	13,4	3,3		8,0	8,4	4,3	4,1	5,8	2,0	2,4
<b>Pb</b>	38,3	26,0	22,0	25,9					1,2	1,4	1,1		2,8	0,3	1,4	1,1	0,6	2,1	4,7
<b>As</b>									0,7	0,8	0,7		0,1	0,1	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7
<b>S</b>	20,5	21,8	22,3	21,9					51,2	46,9	50,7		44,4	45,2	45,3	48,9	43,5	47,8	45,2
<b>Toplam</b>	99,9	99,8	100	99,9	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	100	99,9	99,8	100	100	99,9	99,8	99,9

Tablo 3.5. (devamı).

Nokta ağ%	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
<b>Au</b>									0,1	0	0	0,4	0,2	0	0,3	0,2	0,1
<b>Ag</b>	0,1	0,1	0,2	0,4	0	0	0	0	0,1	0,2	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Cu</b>	1,0	0,9	0,6	0,4													
<b>Fe</b>					0	0	0	0	44,9	45,1				44,7	44,7	44,7	45,0
<b>Sb</b>	45,0	45,4	44,6	45,4					0,4	2,3	45,4	45,6	45,1	1,0	1,1	1,1	1,0
<b>Pb</b>	31,3	31,5	31,6	31,0							31,6	31,5	31,3				
<b>As</b>									0,9	0,4				0,7	0,7	0,6	0,7
<b>Zn</b>					66,0	66,3	66,8	64,8									
<b>Hg</b>					1,9	0,8	0,4	1,6									
<b>Cd</b>					0,1	0,3	0,1	0,5									
<b>S</b>	22,5	22,0	22,8	22,7	31,9	32,4	32,6	33,0	53,4	53,0	23,0	22,4	23,2	53,4	53,1	53,1	53,0
<b>Toplam</b>	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9	99,8	100	100	100	99,9	99,9	100	99,8	99,9



Yapılan mineralojik incelemelere göre, cevherdeki sülfürlü minerallerle ilişki olan altın tanelerinin %10-15 oranında Ag içerdiği görülmektedir. Gümüşün ise çoğunluğunun siyanürde çözünmeyen andorit ( $PbAgSb_3S_6$ ) minerali olarak bulunduğu belirlenmiştir. Framboidal piritlerin halkalı zonlarının Sb ve Ag içerdikleri görülmektedir. Zinkenit mineralinin farklı noktalarından yapılan analizlere göre %0,4 Ag ve %1 Cu içerdiği belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda belirlenmiş olan başlıca cevher minerallerinin (zinkenit, stibnit, sfalerit, galen, pirit) (Bayburtoğlu ve Türkmen, 1991; Yaylalı, 2000; Tüysüz ve Akçay, 2000) yanı sıra cevherde başlıca gümüş minerali olarak andoritin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca bu mineralin saçınımlı olarak altın içerdiği EPMA analizleriyle belirlenmiştir. Cevherdeki framboidal piritlerin belli oranlarda Au ve Ag içermesi, Akoluk cevheriyle yapılan diğer bir çalışmanın sonuçlarıyla (Çiftçi, 2000) uyumluluk göstermektedir. Tüm mineralojik sonuçlar ışığında, siyanür liçinde düşük altın ve gümüş kazanımının nedeninin, altın ve gümüşün Pb-Sb-S mineralleri içerisinde kapanım olarak bulunmalarından kaynaklandığı söylenebilmektedir.

### 3.3. Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç Testleri

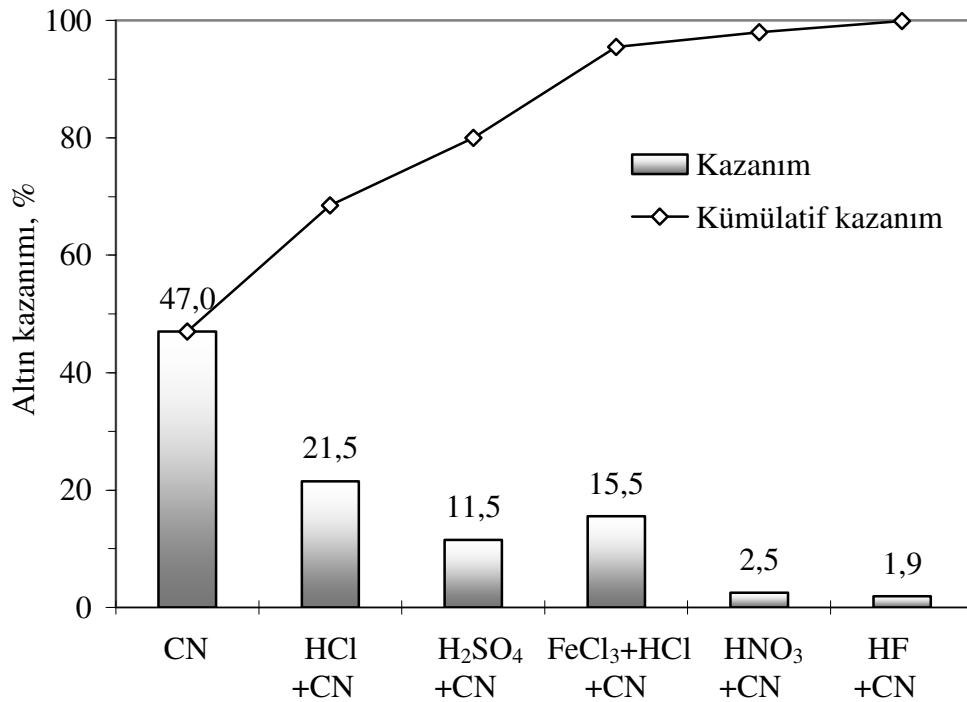
Cevherin refrakterlik özelliğinin belirlenmesi için literatürde yaygın olarak kullanılan tanımlayıcı liç testleri gerçekleştirilmiştir. Cevherden siyanür liçiyle (24 saat;  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m)  $\leq\%47$  Au ve  $\leq\%24$  Ag verimi elde edilmiştir. Bu verim değerleri Akoluk cevheri için geleneksel siyanür liçiyle kazanılabilen kısmı ifade etmektedir. Kalan kısım refrakter yapıdaki Au ve Ag olarak değerlendirilmiştir. Sırasıyla HCl,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3+HCl$ ,  $HNO_3$  ve HF asit liçleri ve her bir asit liçini takiben NaCN liç testleri altın verimleri Şekil 3.14'de ve Ag verimleri Şekil 3.15'de verilmektedir. İlk aşamada HCl asit liçiyle birlikte karbonatlı mineraller çözünmüş ve kapanım halindeki altın siyanür liçiyle kazanılmıştır (% 21).  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3+HCl$  ve  $HNO_3$  liçlerinden sonra sülfürlü minerallerle birlikte bulunan altının %29,5'i ve gümüşün %56,5'i kazanılmıştır. Bu testlerin sonucunda sülfürlü minerallerin farklı asitlerle çözüldürülmesi sonrasında yapılan siyanür liçleri sonucunda toplam %98 altın ve %99,8 gümüş kazanılmıştır.

Tanımlayıcı liç testlerine göre, cevherin refrakter özelliğinin altın için çoğunlukla (% 29,5) sülfürlü mineraller içerisinde kapanım şeklinde, diğer bir kısmının (%21) karbonatlı yapılarla beraber ve çok az bir kısmının (%1,9) ise kuvars içerisinde bulunmasından kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca yapılan pregrob testlerine göre, cevherde altını

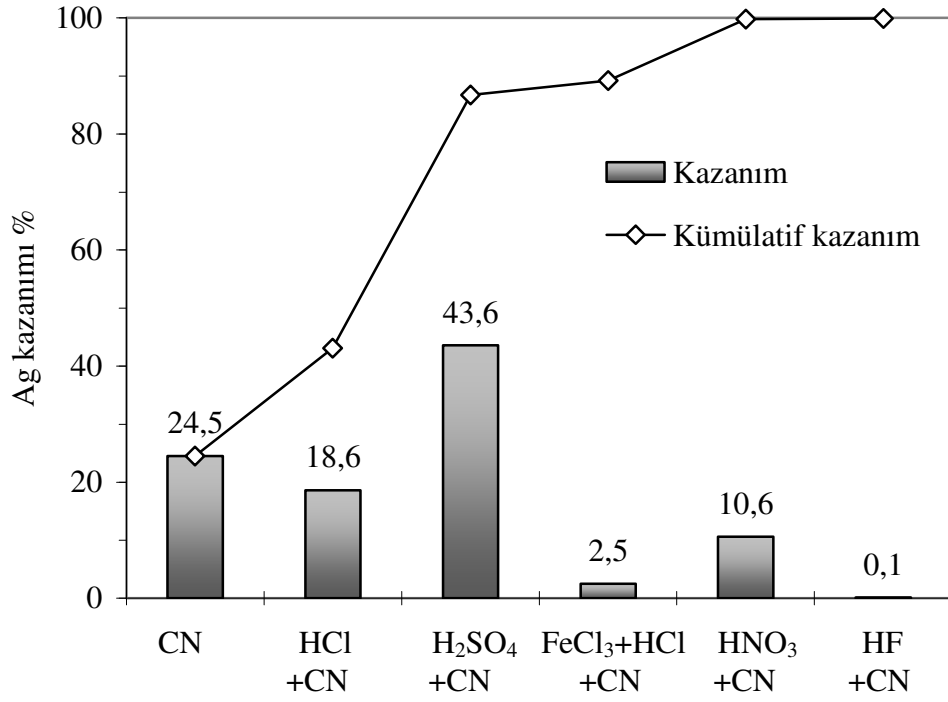
adsorplayan bileşenlerin olmadığı görülmüştür (Celep vd., 2010e). Cevherin refrakter özelliğinin gümüş için ise çoğunlukla (%56,5) sülfürlü minerallerle birlikte ve %18'inin karbonatlı minerallerle ilişkili şekilde bulunmasından kaynaklandığı görülmektedir.

Sülfürlü mineral yapıların tamamına yakınının çözüldürüldüğü ve buna bağlı olarak da Au ve Ag çözünmelerinin arttığı görülmektedir. HNO<sub>3</sub> liçinden sonra sülfürlü minerallerinin çözünmelerini gösteren bazı elementlerinin çözünme verimleri Şekil 3.16'da verilmektedir. Tanımlayıcı liç testleri altının bir kısmının ve gümüşün ise tamamına yakın kısmının sülfürlü minerallerle ilişkili olmasından kaynaklandığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.

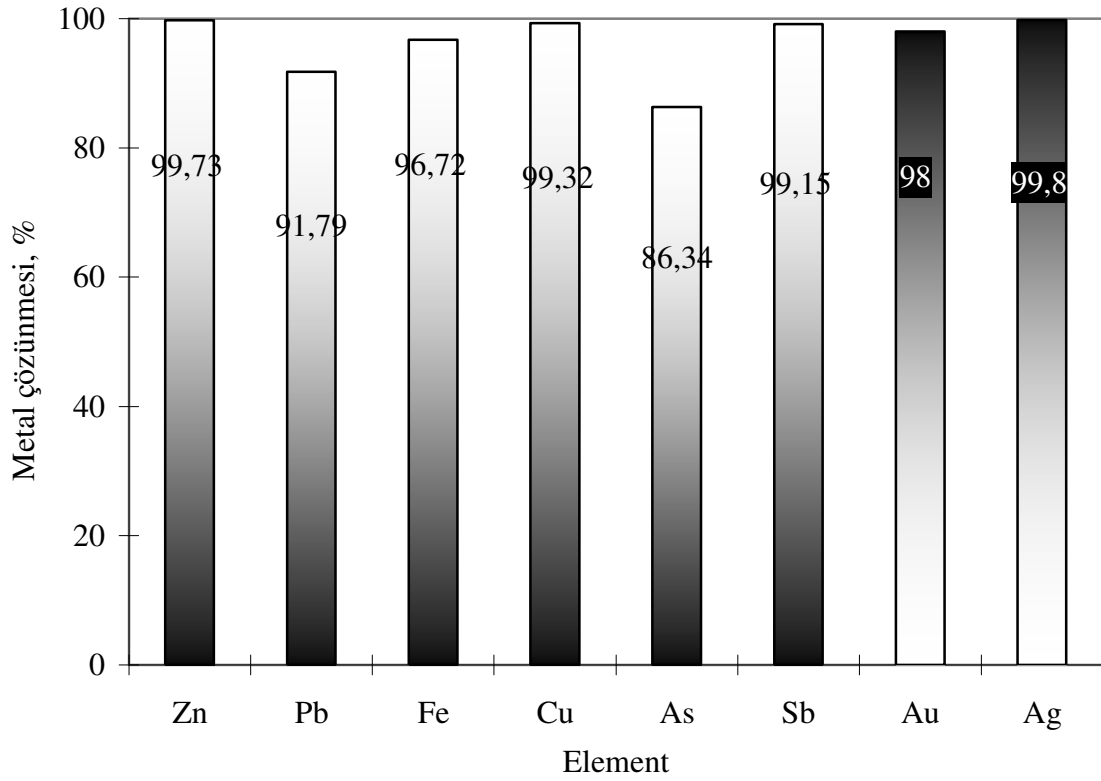
Akoluk cevherinin tanımlayıcı liç testleri sonuçları, literatürde yapılmış olan refrakter özellik belirlemeye yönelik çalışmalarla (Teague vd., 1998; Henley vd., 2000; Celep vd., 2008) kıyaslandığında, yöntem olarak aynı olmakla birlikte, mineralojik yapı açısından farklı sonuçlar bulunmuştur. Tanımlayıcı liç test sonuçları, altın ve gümüşün sülfürlü minerallerle nasıl bir ilişki içinde olduğunu (kapanım halinde bulunması, kristal yapısında bulunması v.s.) göstermediğinden mineralojik yapıyı aydınlatmak için detaylı incelemelere ihtiyaç duyulmuştur.



Şekil 3.14. Cevherin tanımlayıcı liç testleri Au kazanımı



Şekil 3.15. Cevherin tanımlayıcı liç testleri Ag kazanımı

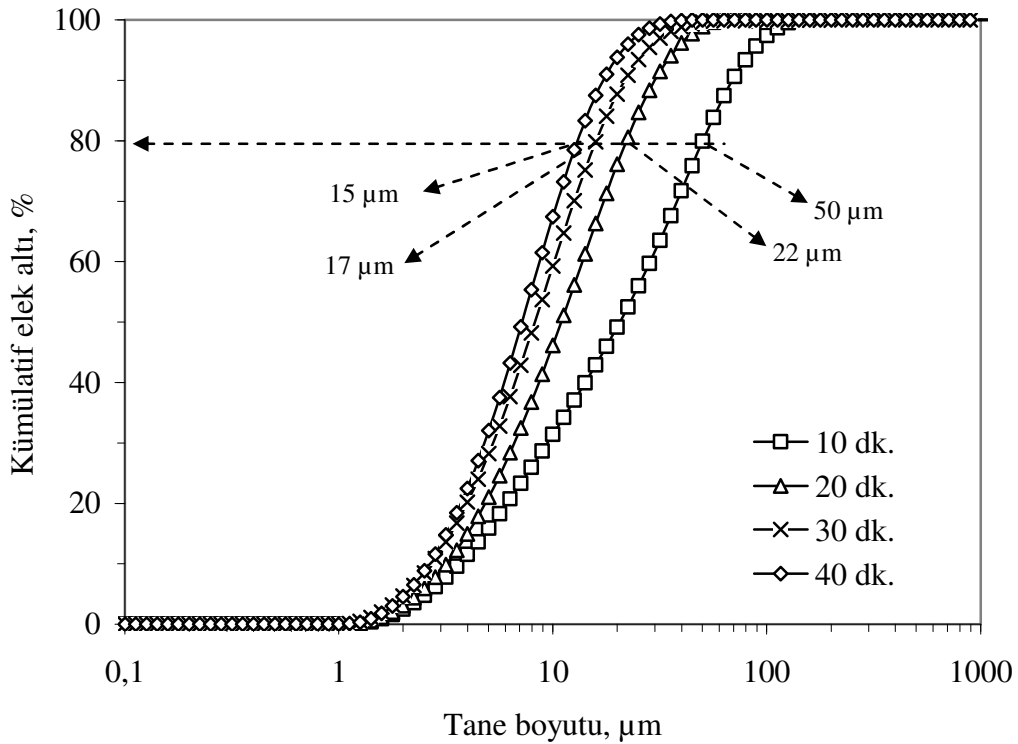


Şekil 3.16. Sülfürlü minerallerin bozunmasıyla bazı elementlerin çözünme verimleri

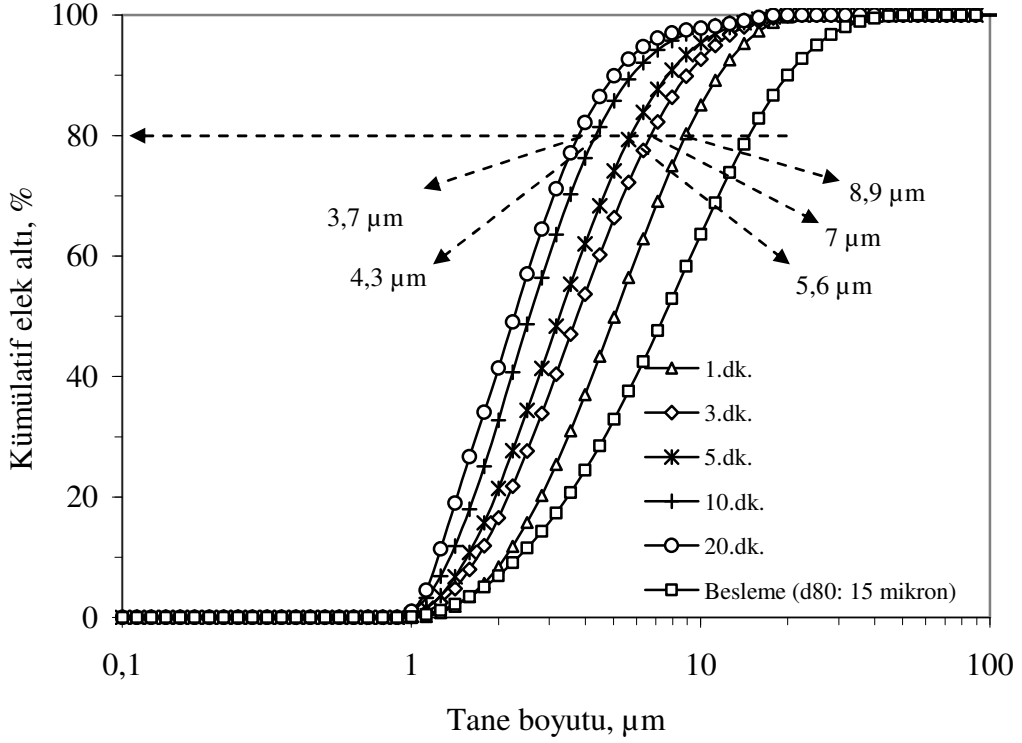
### 3.4. Siyanür Liç Deneyleri

#### 3.4.1. İnce Öğütmenin Etkisi

Siyanür liçinde Au ve Ag kazanımının tane boyutuna bağlı olarak değişimini araştırmak için cevher çubuklu ve karıştırmalı değirmende öğütülmüştür. Çubuklu değirmende 10, 20, 30 ve 40 dk. öğütme sonrasında numunelerin tane boyut analizleri Şekil 3.17’de verilmektedir. 40 dk. öğütme sonrasında tane boyutu  $d_{80}$  değeri  $15 \mu\text{m}$  olacak şekilde elde edilmiştir. Daha ince tane boyutlarına ulaşmak için cevher numunesi karıştırmalı değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.18). Karıştırmalı değirmende öğütme süresi, karıştırma hızı, şarj oranı, bilye çapı gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır (Celep vd., 2011). 3 mm bilye boyutu ve 750 dev./dk. karıştırma hızı optimum parametre olarak belirlenmiş olup 5 dakika öğütme sonrasında 236 kWh/ton enerji tüketimiyle elde edilen ürünün  $d_{80}$  tane boyutu yaklaşık  $\leq 5 \mu\text{m}$  olarak gerçekleşmiştir (Celep vd., 2010b).

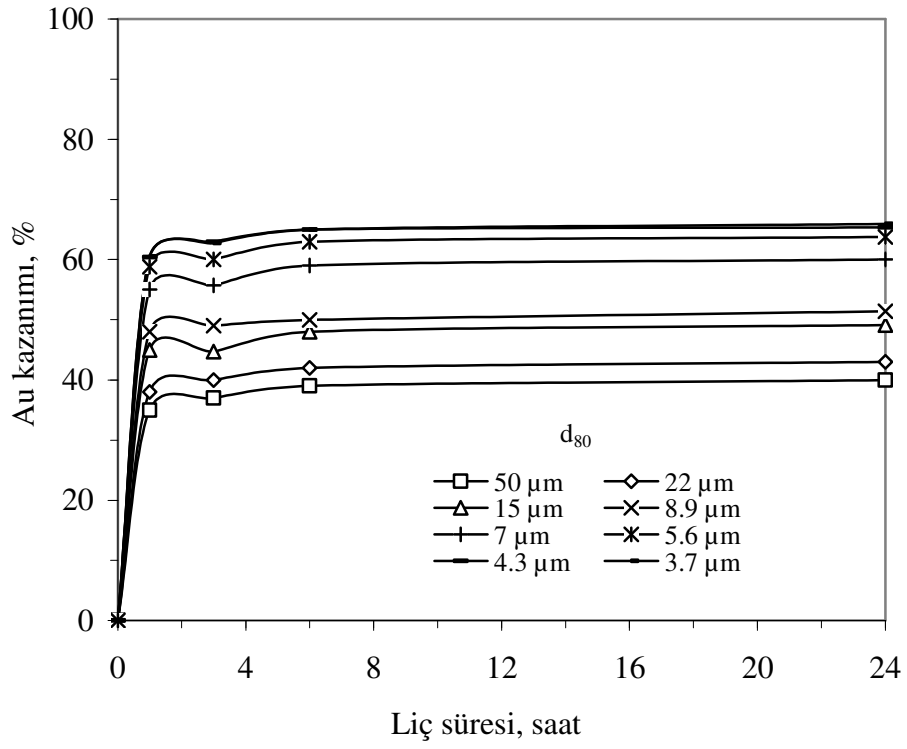


Şekil 3.17. Cevherin çubuklu değirmen öğütmesi tane boyut analizleri

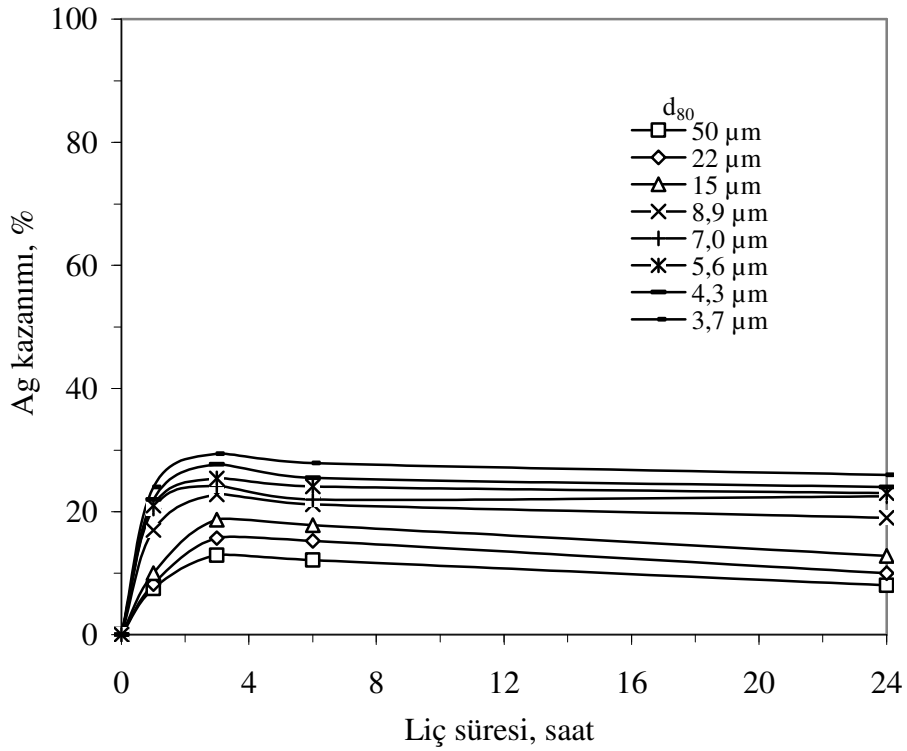


Şekil 3.18. Cevherin karıştırılmalı değirmen öğütmesi tane boyut analizleri (3 mm çelik bilya, 750 dev./dk.).

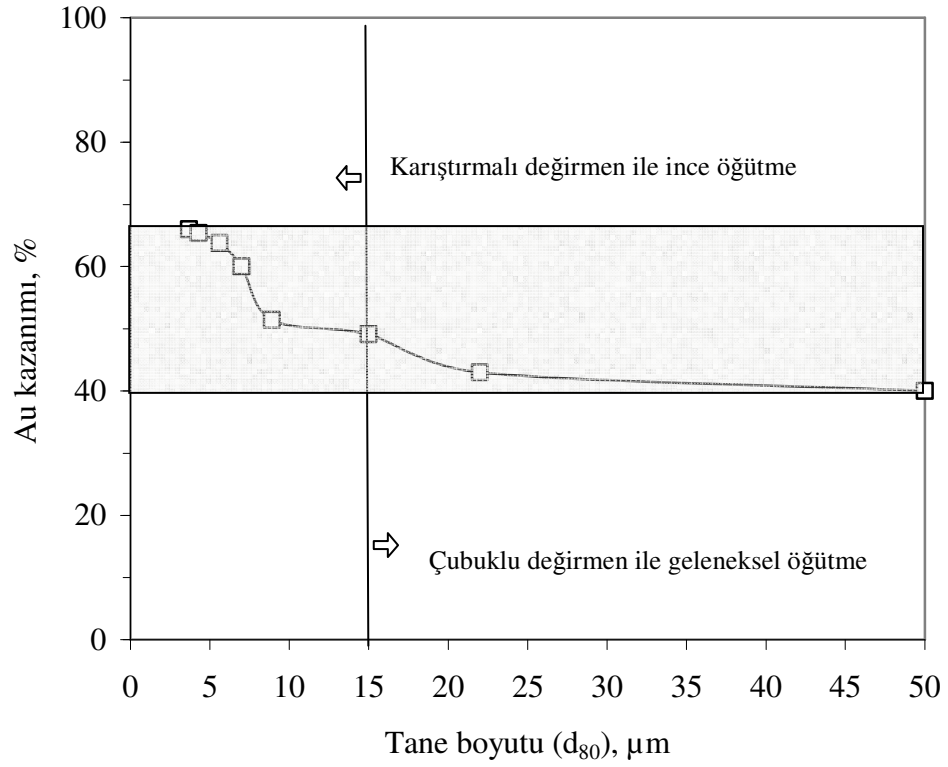
Çubuklu değirmen ile öğütmeyle  $d_{80}$  tane boyutunun  $<50 \mu\text{m}$  den  $<15 \mu\text{m}$ 'ye kadar azaltılmasıyla birlikte siyanür liçi Au ve Ag kazanımında önemli bir artış gözlenememiştir (%9 Au ve %4 Ag verim artışı) (Şekil 3.19 ve 20). Au ve Ag kazanımının büyük bir kısmı liç süresinin ilk 1,5-2 saatlik sürelerinde gerçekleşmiş ve devam eden sürelerde verim artışı gözlenememiştir. Liç testlerinde siyanür tüketimi ( $\approx 7-9 \text{ kg NaCN/ton}$  cevher) tane boyunun azalmasıyla birlikte artma eğilimi göstermiştir. Cevherin daha ince boyuta ( $<15 \mu\text{m}$ ) karıştırılmalı ortam değirmeninde öğütülmesi sonrasında siyanür liç verimleri Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'de verilmektedir. 24 saat siyanür liç deneyleri sonunda tane boyutunun  $<15 \mu\text{m}$  den  $<3,7 \mu\text{m}$ 'ye ( $d_{80}$ ) kadar azaltılmasıyla birlikte Au verimleri %66, Ag verimleri ise %26'ya yükselmiştir (Şekil 21 ve 22). Bu sonuçlar, cevherin refrakter karakterli olduğunun bir göstergesi olup, liç öncesinde uygun bir kimyasal ön işleminin uygulanmasının gerektiğini göstermektedir.



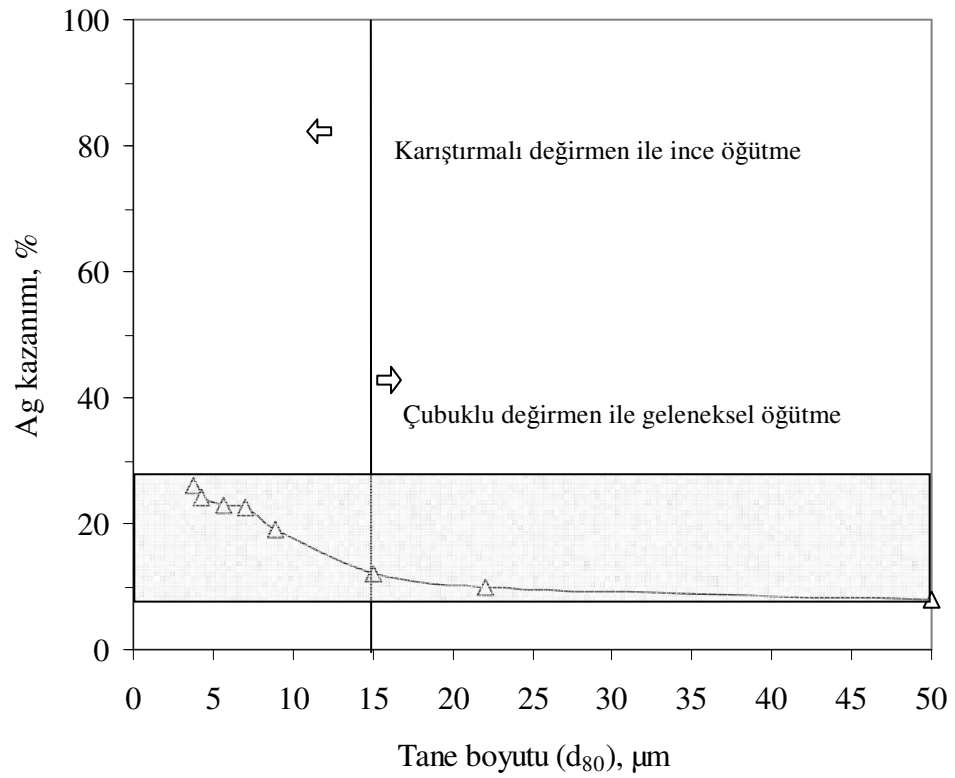
Şekil 3.19. Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au kazanımı (1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).



Şekil 3.20. Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Ag kazanımı (1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).



Şekil 3.21. Siyanür liçinde Au kazanımı (1,5 gr/L NaCN; pH 10,5).

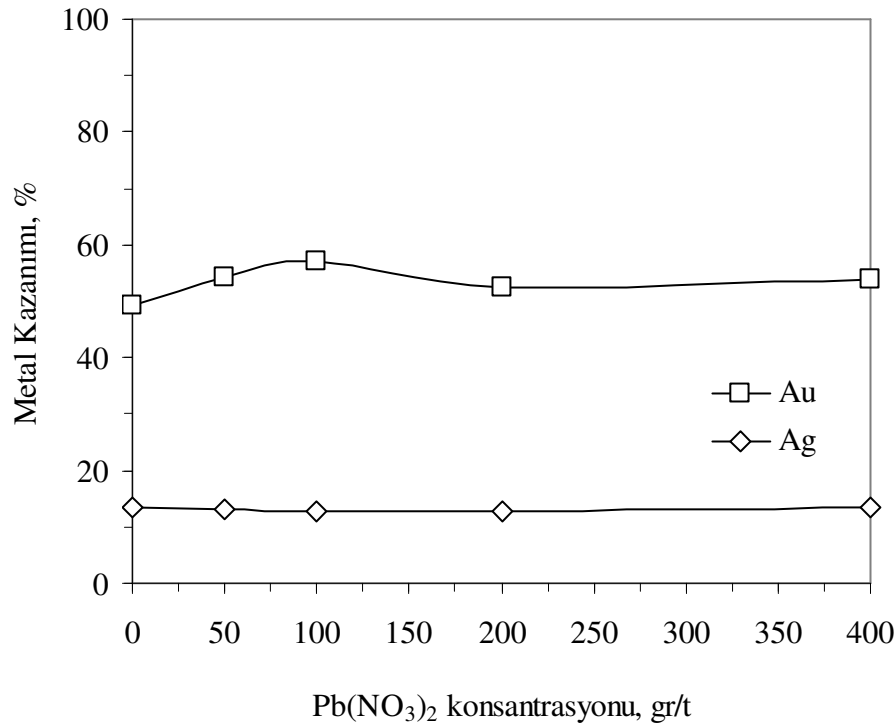


Şekil 3.22. Siyanür liçinde Ag kazanımı (1,5 gr/L NaCN; pH 10,5).

Refrakter altın cevherleri için ince öğütmenin ön işlem olarak uygulamalarına bakıldığında (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2003; Deschênes vd., 2005; Davey, 2006 ve 2010; Sayiner vd., 2010) önemli verim artışları sağlandığı görülmüştür. Akoluk cevherinin ince öğütülmesi ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ) sonrasında siyanür liç verimleri karşılaştırıldığında, verim artışları elde edilmesine karşın, istenilen düzeyde yüksek verimler elde edilememiştir. Bu durumun nedenleri mineralojik çalışmalarda sunulan sonuçlarla desteklenmektedir.

### 3.4.2. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ İlavesinin Etkisi

Kurşun nitratın [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] siyanür liçine etkisi 50-400 gr/t konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Siyanür liçleri sonunda Au verimleri %50-60 değerleri arasında gerçekleşmiştir (Şekil 3.23). Kurşun nitratın 50 gr/t ve 100 gr/t değerlerinde ilavesiyle yaklaşık %10 Au verim artışı gerçekleşmiştir. Fakat daha fazla ilaveler ile daha fazla bir verim artışı gerçekleşmemiştir. Kurşun nitrat ilavesinin Ag kazanımı üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır (Şekil 3.23). Tane boyutunun ( $\leq 15 \mu\text{m}$ ) azalmasıyla birlikte 200 ve 400 gr/t konsantrasyonlarında Au ve Ag verimlerinde bir artış olmamıştır (Celep vd., 2010c). Bunlarla birlikte siyanür tüketiminde %6 oranında bir azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 3.23. Kurşun nitratın Au ve Ag kazanımı üzerine etkisi

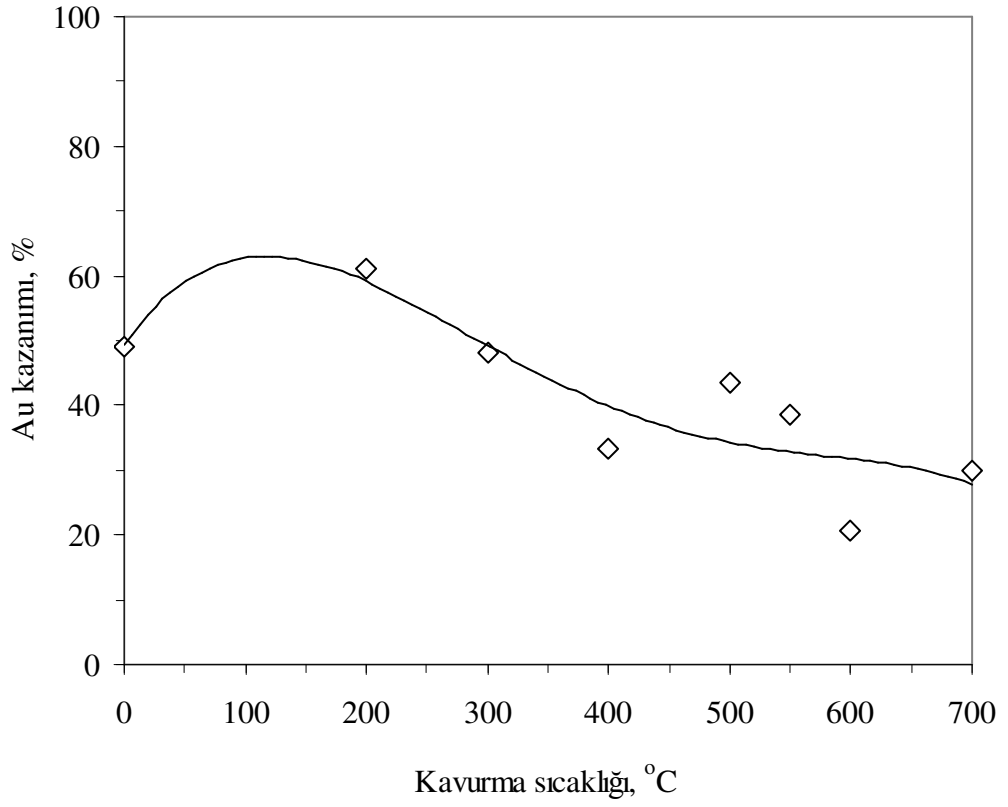


$Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+}$  ve talyum iyonları, siyanür liçinde oluşan antimon ve sülfür bileşiklerinin altın yüzeyini pasifleştirici etkisini önlemek için ortama ilave edilmektedir. Literatürde, kurşun nitrat ilavesinin altın liç kinetiğini arttırdığı ve bununla birlikte siyanür tüketimini azalttığı belirtilmektedir (Deschênes vd., 1998; Guo vd., 2004; Deschênes vd., 2003b, 2005, 2009). Akoluk cevheriyle yapılan siyanür liç testlerinde elde edilen yaklaşık %10 Au çözünme verimi ve bununla birlikte altın liç kinetiklerinin daha hızlı gerçekleşmiş olması (Celep vd., 2010c) literatürden elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Elde edilen bu verim artışı (%10 Au), elementel sülfürün altın yüzeyini pasifleştirici etkisinin giderilmesiyle gerçekleşmiş olabilir. Yine de, kurşun nitrat ilevesiyle hem altın hem de gümüş için istenilen ölçüde yüksek metal kazanımları sağlayamamıştır.

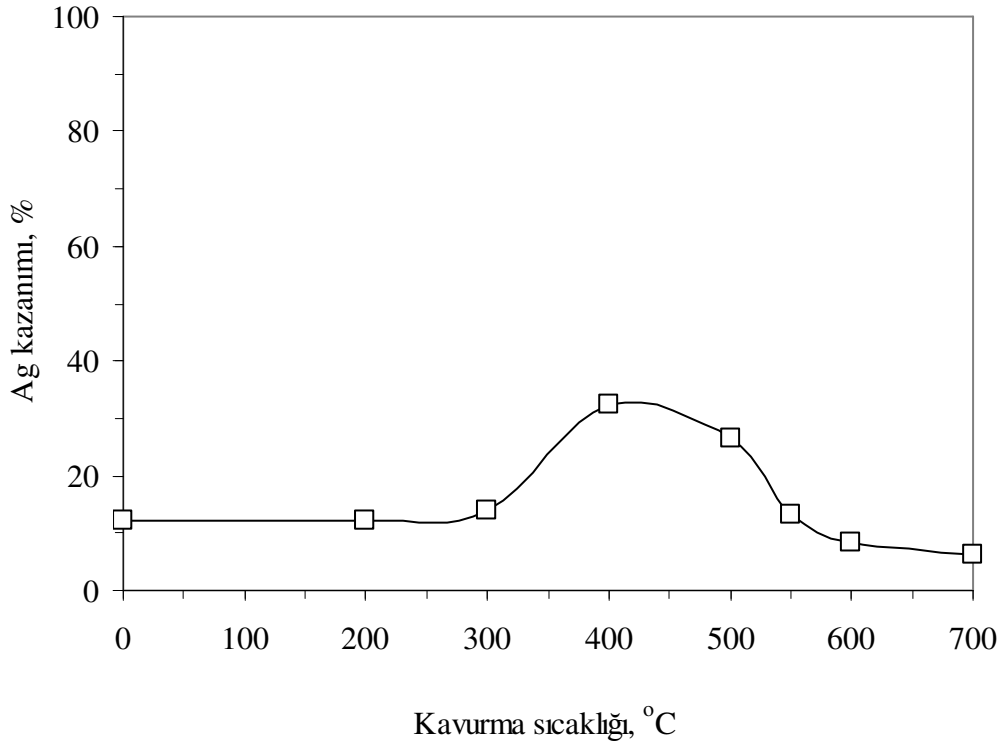
### 3.5. Kavurmanın Etkisi

Akoluk cevher numunesinin farklı sıcaklıklarda kavurma sonrasında yapılan siyanür liçi sonuçlarına göre, kavrulmamış cevher numunesine kıyasla kalsine numunenin siyanür liçi altın verimi sıcaklığın artışıyla birlikte azalmaktadır (Şekil 3.24). Çözünen altın ve gümüşün büyük miktarı siyanür liçinin ilk saatinde çözeltilmeye alınmıştır. Bununla birlikte 350-550°C'de kavurma sonrasında gümüş kazanımı %35'e kadar artmaktadır (Şekil 3.25). Cevherde sülfürlü mineraller içerisindeki altın ve gümüş tanelerinin küçük olması nedeniyle ince tane boyutlarında kavurmanın liç verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde, tane boyutunun 15 µm'den 5 µm'ye öğütülmesine rağmen kavrulmuş numunelerinin siyanür liç verimleri olumsuz etkilenmiştir. Düşük verim değerleri ince tanelerin sinterlenmesi ve buna bağlı olarak siyanür ile metallerin temasının engellenmiş olmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Celep vd., 2010d).

500°C'de kavrulmuş cevher numunesinin 70°C'de sıcak su liçi sonrasında yapılan siyanür liçinde, altın ve gümüş verimleri sırasıyla %20 ve %40 oranında artmıştır (Şekil 3.26). Bu artış, kalsinedeki değerli metallerin üzerinde liçi olumsuz etkileyen bileşenlerin sıcak su liçiyle uzaklaştırılmasının bir sonucu olabileceği öngörülmektedir.

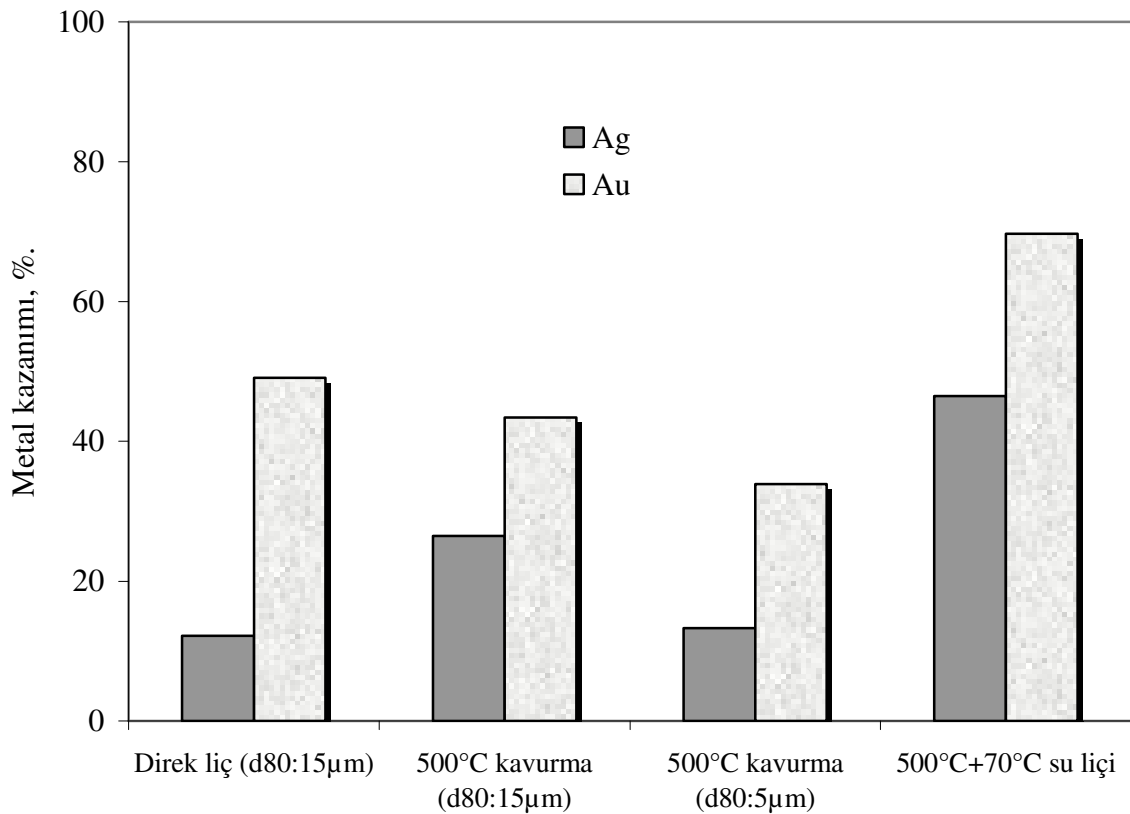


Şekil 3.24. Kavurma sıcaklığına göre Au kazanımı ( $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; 1,5 gr/L NaCN).



Şekil 3.25. Kavurma sıcaklığına göre Ag kazanımı ( $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; 1,5 gr/L NaCN).

Refrakter piritik ya da arsenopiritik altın cevherlerinden kavurma yöntemiyle kapanım haldeki altını açığa çıkarmak ve sonrasında yüksek altın kazanımı elde etmek amacıyla pek çok olumlu sonuç veren çalışmalar yapılmış olmasına karşın (Robinson, 1988; Dunn vd. 1995; Dunn ve Chamberlain, 1997; Gudyanga vd., 1999; Lehman vd., 2000), kavurma sonrasında oluşabilen amorf demir hidroksitin gümüş içermesi bu metalin siyanür liçindeki kazanımını düşürmektedir (Espiehl vd., 1986). Benzer durum antimonlu cevherlerin kavrulması sonrasında oluşan antimon trioksitin tanelerin aglomerasyonuna sebep olmasıyla yaşanmaktadır. Ayrıca antimon, değerli metaller ile siyanür çözeltisinde çözünmeyen alaşım (örneğin Ag-Sb antimon camı) oluşturmaktadır (Marsden ve House, 2006). Avraamides vd., (2000), kavurma esnasında oluşan  $SbO^+$  iyonlarının altın çözünmesini engellediğini açıklamaktadır (Adams, 2005).



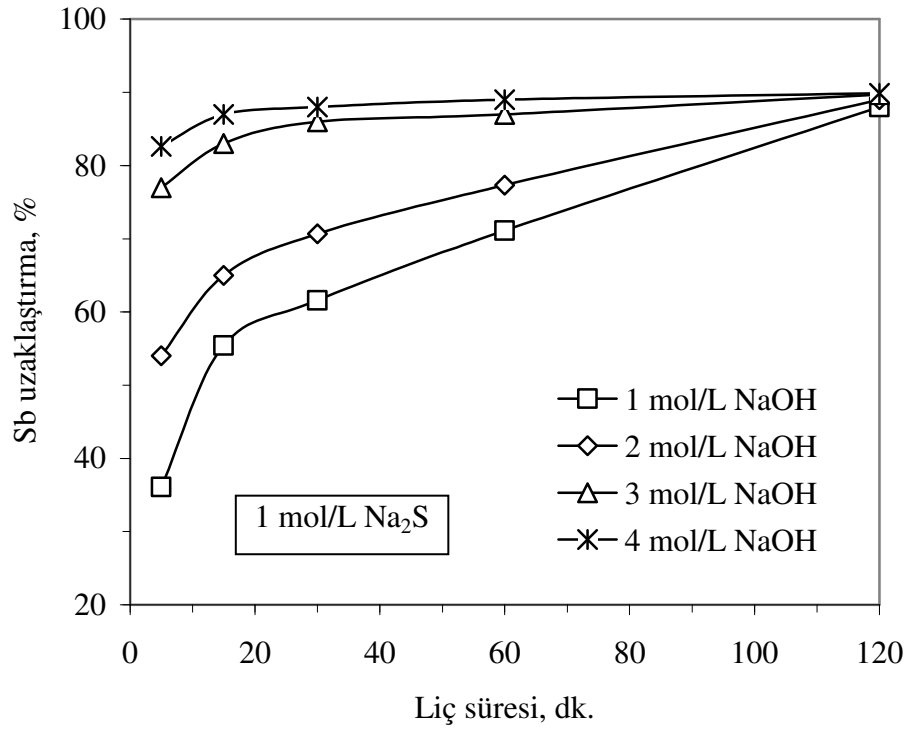
Şekil 3.26. Tane boyutu ve kavurma sonrası su liçinin Au ve Ag kazanımına etkisi (1,5 gr/L NaCN).

### 3.6. Alkali Sülfür Bozundurma

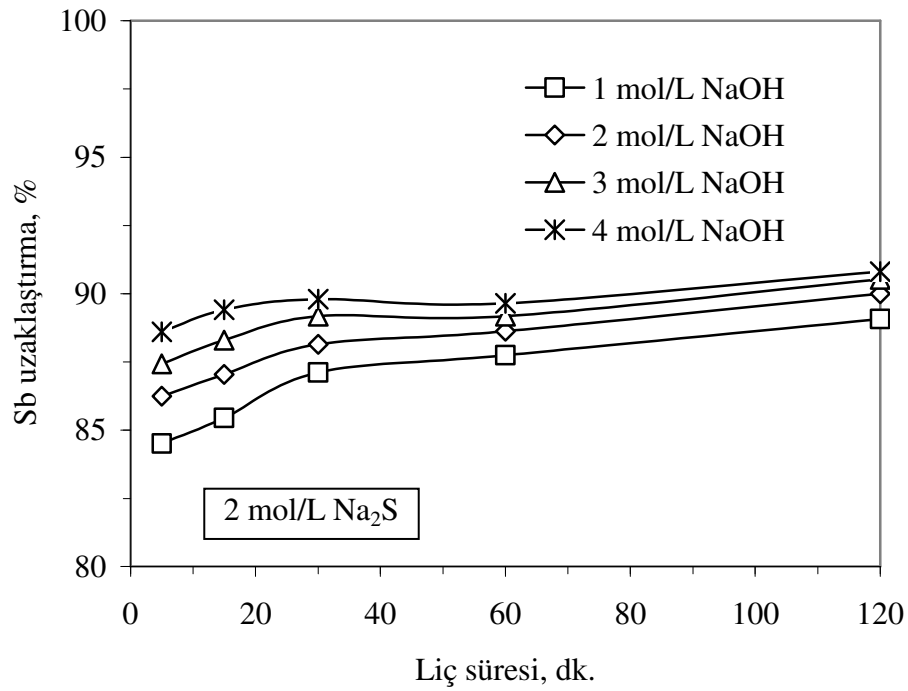
Ön kazanım çalışmalarında, kurşun nitratin, ince öğütmenin ve kavurma ön işlemlerinin önemli miktarda verim artışlarına sebep olmadığı görülmüştür. Mineralojik analizlere göre; cevherde altın ve gümüşün antimonlu mineraller içerisinde bulunduğundan dolayı, bu yapıları bozundurmak için alkali sülfür ön işlem liç deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarının (1-4 mol/L), sürenin (5-120 dk.), sıcaklığın (20-80°C) ve tane boyutunun (5-50 µm) antimon çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bozundurma sonrasında elde edilen katı numunelerden siyanür liçiyle altın ve gümüş kazanımları yapılarak ön işlem performansı değerlendirilmiştir.

#### 3.6.1. Na<sub>2</sub>S ve NaOH Konsantrasyonlarının Etkisi

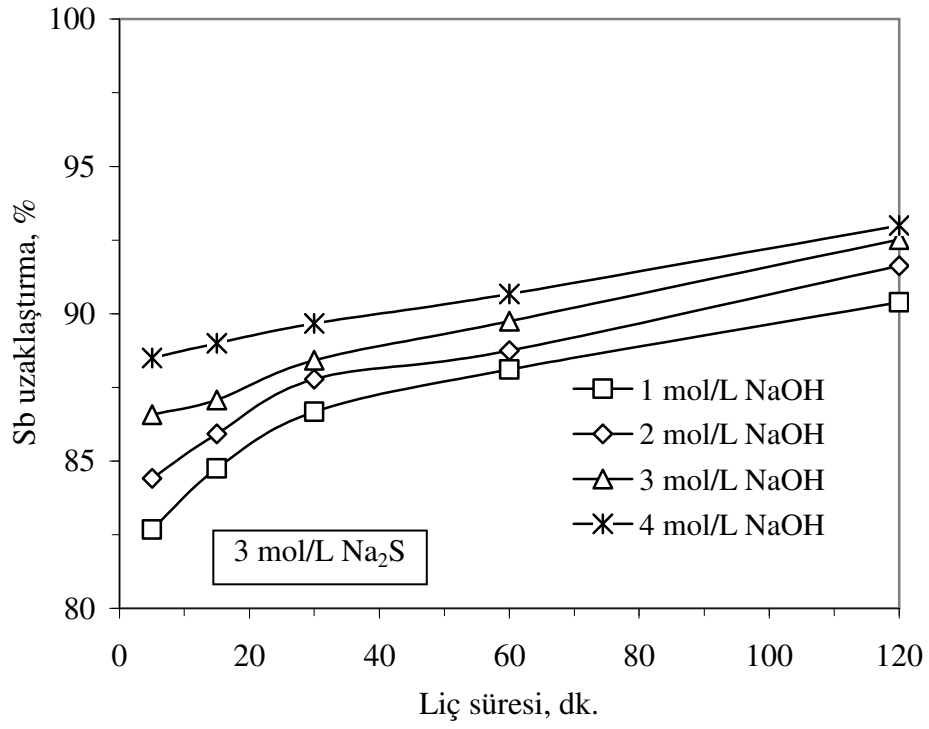
Şekil 3.27’de Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarına (1-4 mol/L) bağlı olarak cevher numunesinden antimonun uzaklaştırma verimleri görülmektedir. Antimon çözümleri Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarının her ikisinin artışıyla birlikte artmaktadır. En yüksek %95,1 antimon çözünmesi 4 mol/L Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Her iki reaktif konsantrasyonun yüksek olduğu durumlarda çözünme hızı daha yüksek olmuştur. Deney sonuçlarına göre, cevherdeki andorit, stibnit ve zinkenit gibi antimonlu minerallerin büyük ölçüde çözüldüğü görülmektedir. Önceki yapılan çalışmalara göre, alkali sülfür liçinde tetrahedrit (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) gibi antimonlu/arsenikli kompleks sülfür minerallerinin çözünmesi sonucunda antimon ve arsenik tiyoanyonlar şeklinde (tiyoarsenat-AsS<sub>4</sub><sup>-3</sup>, tiyoantimonit-SbS<sub>3</sub><sup>-3</sup>, tiyoantimonat, SbS<sub>4</sub><sup>-3</sup>) çözünürken, katı kısımda Cu<sub>2</sub>S (kalkozin) ya da CuS (kovellin) gibi çözünmeden kalan yapılar oluşmaktadır (Filippou vd., 2007; Awe ve Sandström, 2010; Tongamp vd., 2010). Akoluk cevherinde gümüş içeren andorit gibi minerallerin alkali sülfür liçi sonrasında antimonun çözünmesiyle birlikte katı fazda siyanür liçinde çözülebilir olan gümüş sülfürün (Ag<sub>2</sub>S) kaldığı düşünülmektedir (Baláz, 2000). Sülfür liç sisteminde sülfürün hidrolizini (S<sup>-2</sup> + H<sub>2</sub>O → HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>) engellemek için sisteme NaOH’in ilave edilmesi gerekmektedir (Anderson ve Krys, 1993; Filippouvd., 2007; Tongamp vd., 2009 ve 2010). Şekil 3.28’de görüldüğü üzere, sabit bir Na<sub>2</sub>S konsantrasyonunda NaOH konsantrasyonunun artmasıyla birlikte antimon çözünmesi artmaktadır. pH’ın artışıyla birlikte ortamda daha çok S<sup>-2</sup> iyonlarının varlığıyla birlikte antimon çözünmesi de artmaktadır.



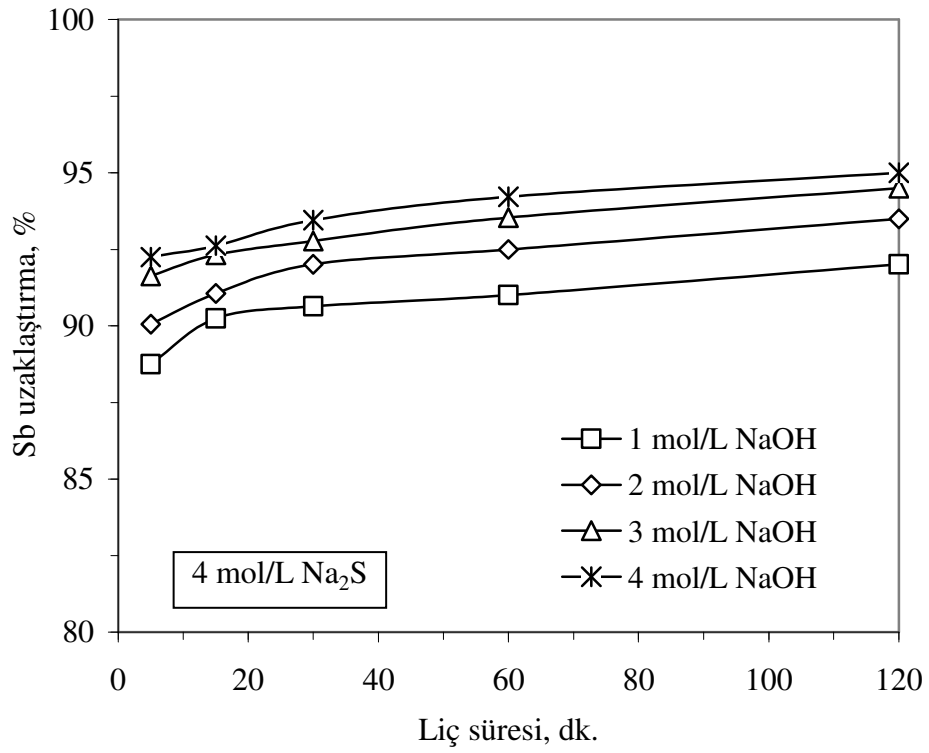
Şekil 3.27. Süreye bağlı olarak Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarının antimon çözünmesi üzerine etkisi (d<sub>80</sub>: 15 µm, 80°C, %26 katı oranı).



Şekil 3.27. (devamı).

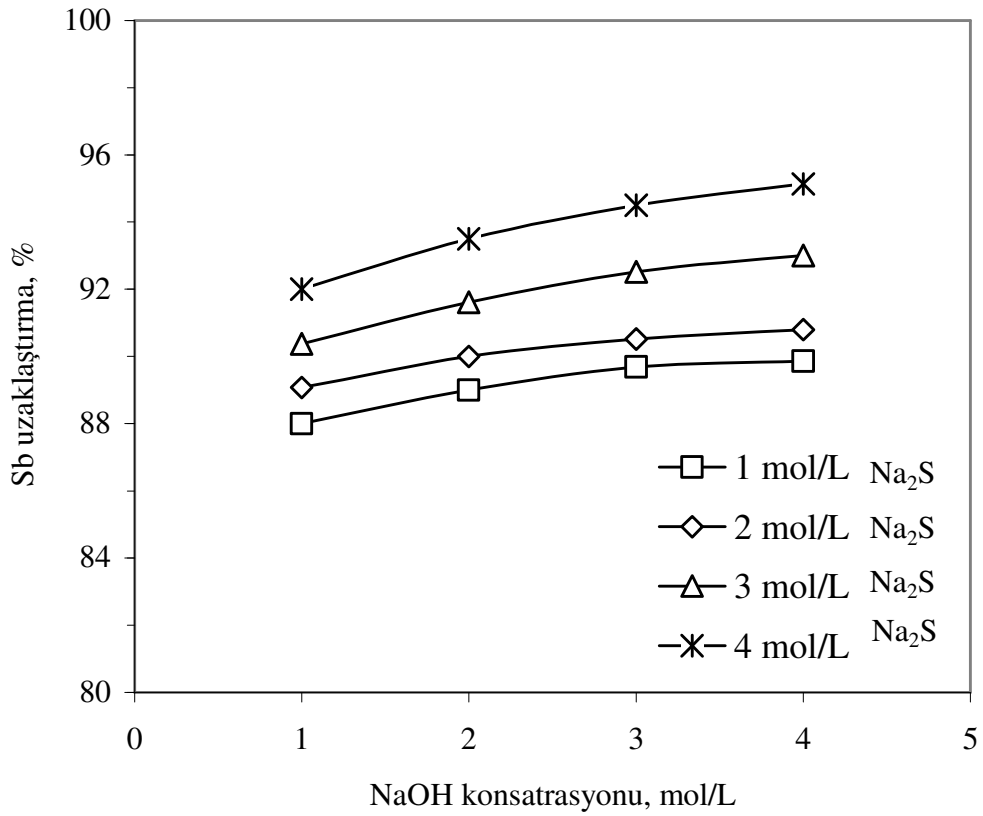


Şekil 3.27. (devamı).

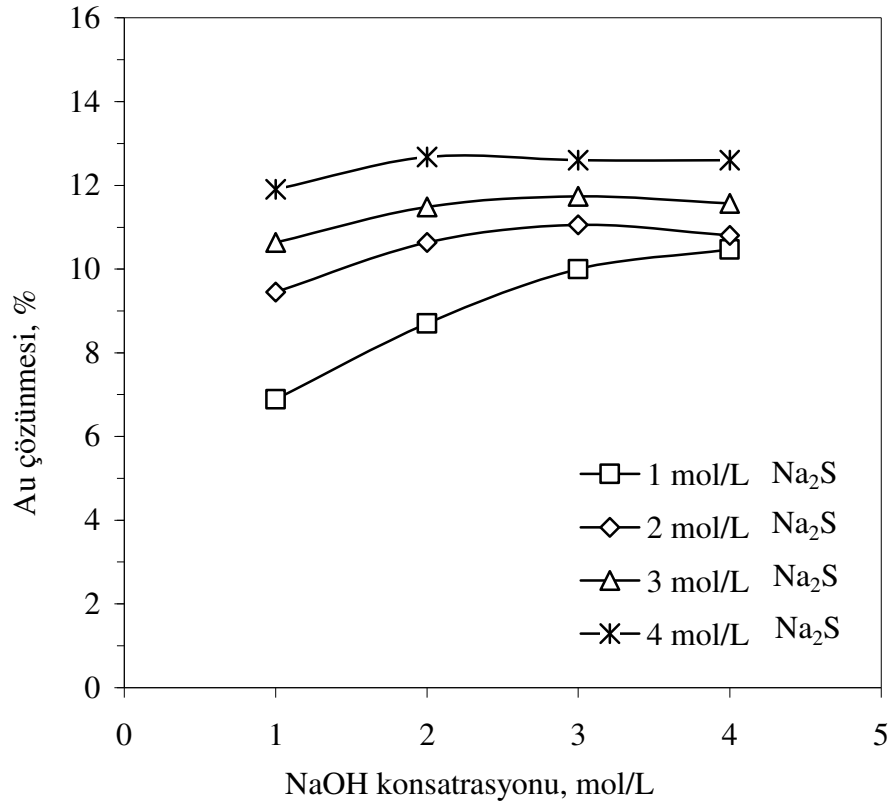


Şekil 3.27. (devamı).

Alkali sülfür liçlerinde altının çözünmesi, liç esnasında oluşan polisülfürler ve tiyosülfatın yardımıyla gerçekleşmektedir (Aylmore ve Muir, 2001; Anderson, 2003a; Jeffrey ve Anderson, 2003; Filippou vd., 2007). Liç deneylerinde altının çözünürlüğü  $\text{Na}_2\text{S}$  konsantrasyonu ve sıcaklığın artması, tane boyutunun azalması ile artmaktadır. %12,6 Au çözünmesi 4 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  ve 4 mol/L NaOH konsantrasyonlarında gerçekleşmiştir (Şekil 3.29).



Şekil 3.28.  $\text{Na}_2\text{S}$  ve NaOH konsantrasyonlarının antimon çözünmesine etkisi ( $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

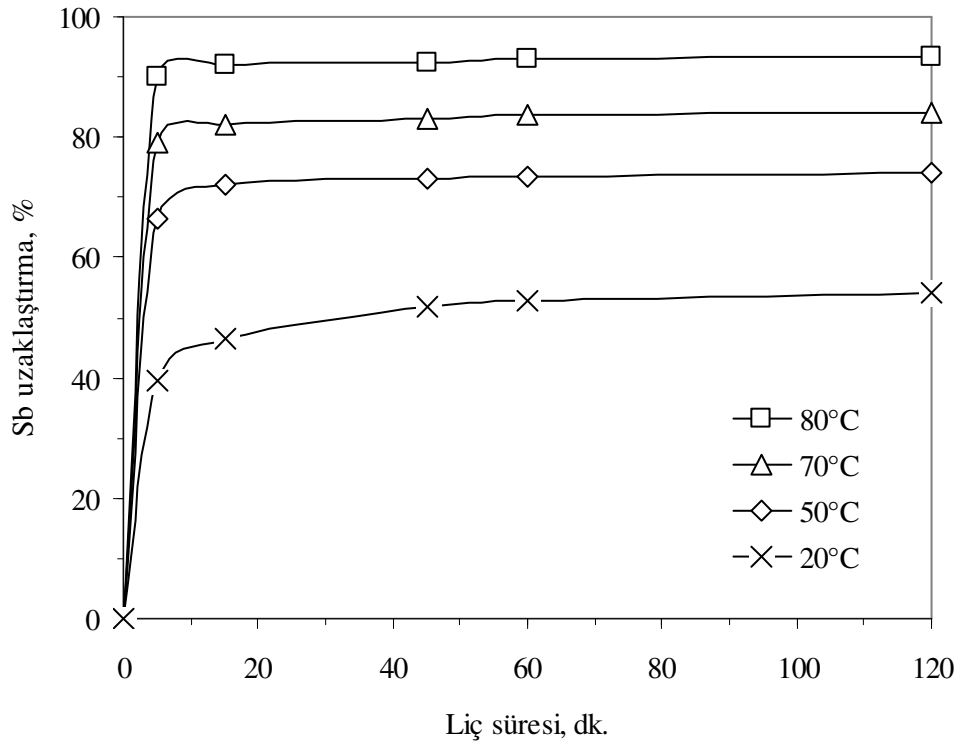


Şekil 3.29. Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarının altın çözünmesine etkisi (d<sub>80</sub>: 15 µm, 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

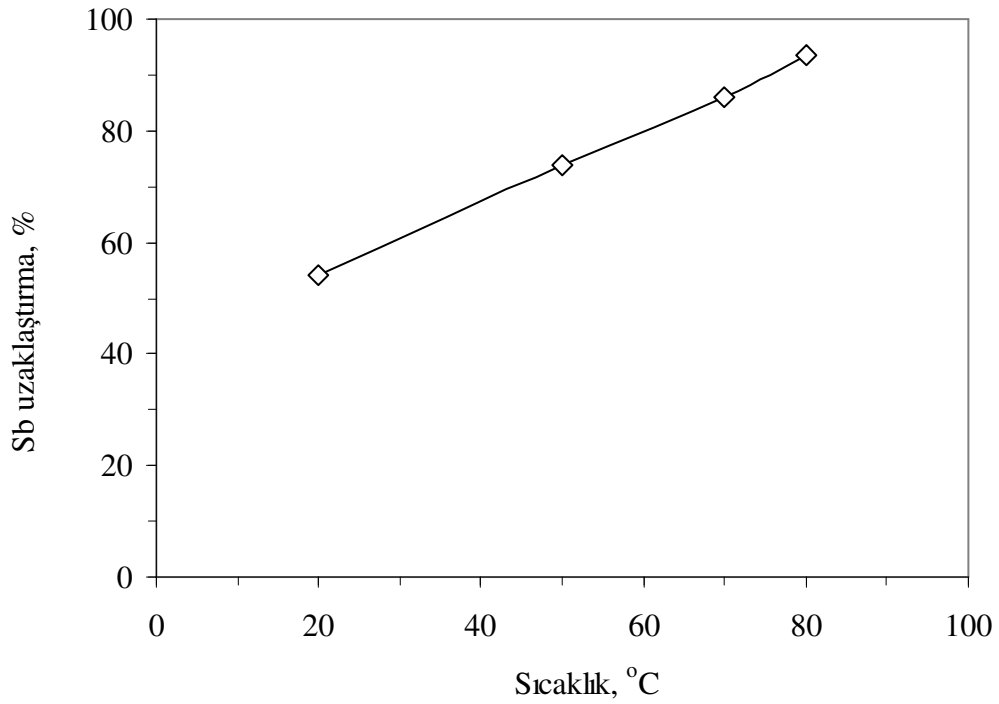
### 3.6.2. Sıcaklığın Etkisi

Alkali sülfür liçinde sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 20-80°C sıcaklık arasında yapılan liç deney sonuçları Şekil 3.30'da verilmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte antimon çözünmesinde lineer bir artış olduğu görülmektedir. Çözünme, liçin ilk 15-20 dakikasında gerçekleşmekte ve ilerleyen sürede çok fazla çözünme gerçekleşmemektedir. Düşük sıcaklıklarda liç çözünme kinetiği daha yavaş ilerlemektedir. 20°C'de %54 Sb çözünmesi gerçekleşirken, sıcaklığın 80°C'ye çıkarılmasıyla %93,5 Sb çözünmesi elde edilmiştir (Şekil 3.31). Aynı sıcaklık artışında %5'den %12,6'ya kadar Au çözünmesi artmaktadır (Şekil 3.32). Antimon çözünmesindeki bu artış, sıcaklığın alkali sülfür liçinde en önemli faktörlerden biri olduğunu göstermektedir (Baláž ve Achimovičová, 2006). Yapılan çalışmalarda (Curreli vd., 2009; Awe vd., 2010; Awe ve Sandsröm, 2010), alkali sülfür liçinde tetrahedrit ve enarjitten sıcaklığın artışıyla birlikte önemli ölçüde Sb ve As uzaklaştırılmasının gerçekleştirildiği görülmektedir.

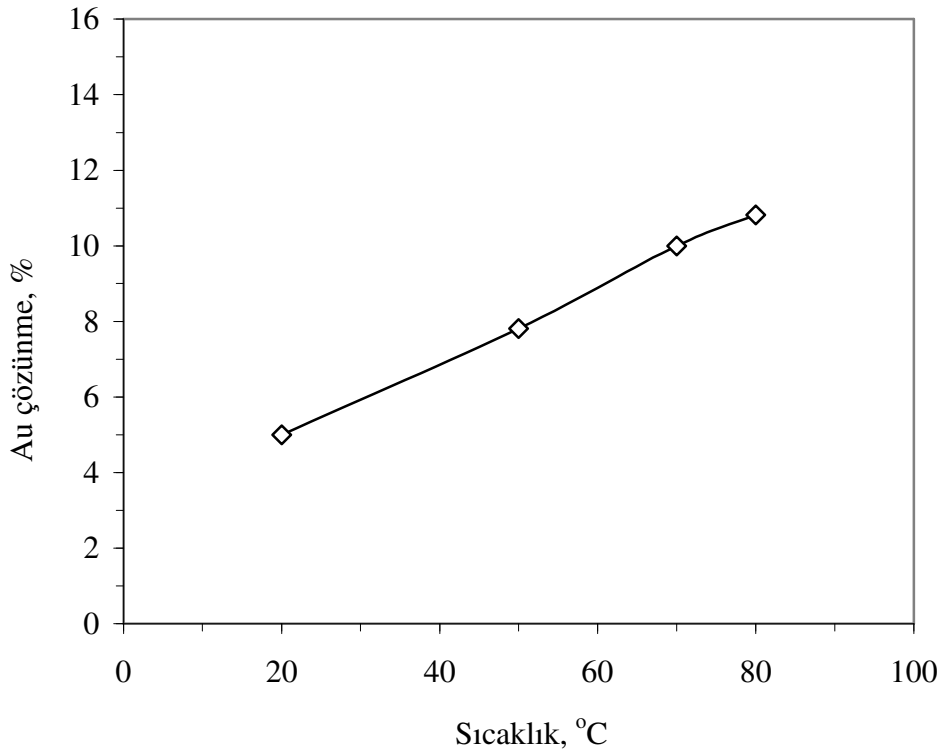




Şekil 3.30. Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (4 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ , 2 mol/L NaOH,  $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , %26 katı oranı).



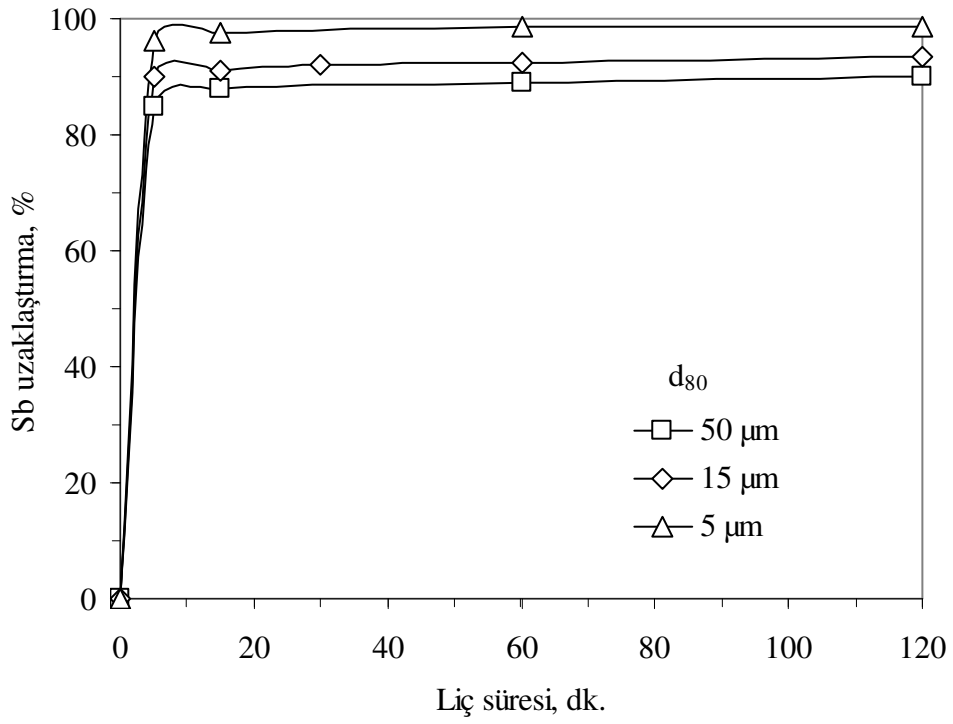
Şekil 3.31. Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (4 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ , 2 mol/L NaOH,  $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 2 saat, %26 katı oranı).



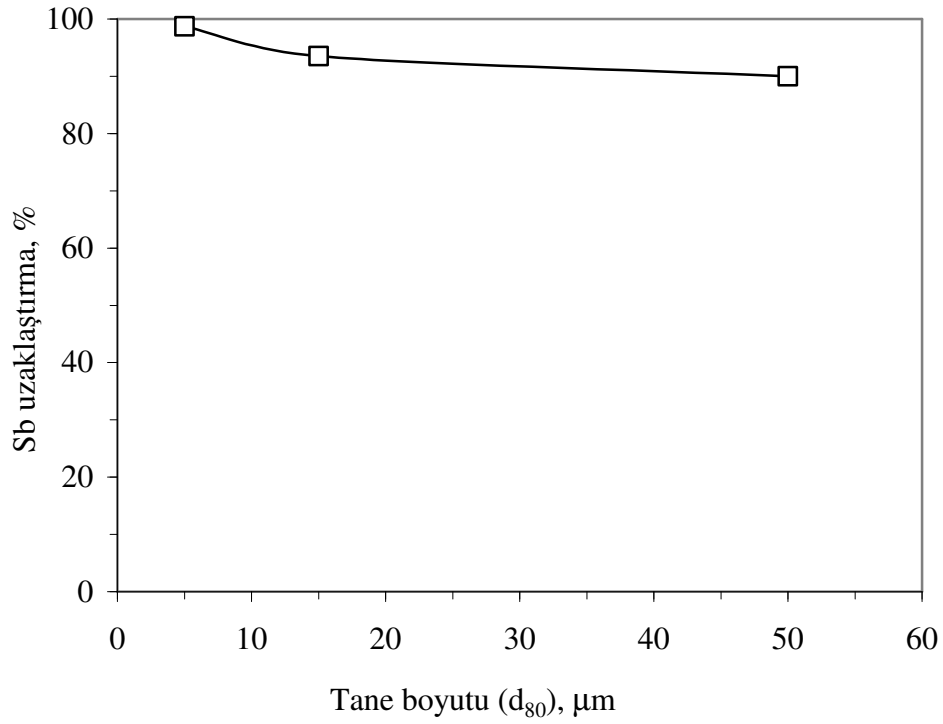
Şekil 3.32. Sıcaklığın altın çözünmesine etkisi (4 mol/L Na<sub>2</sub>S, 2 mol/L NaOH, d<sub>80</sub>: 15 µm, 2 saat, %26 katı oranı).

### 3.6.3. Tane Boyutunun Etkisi

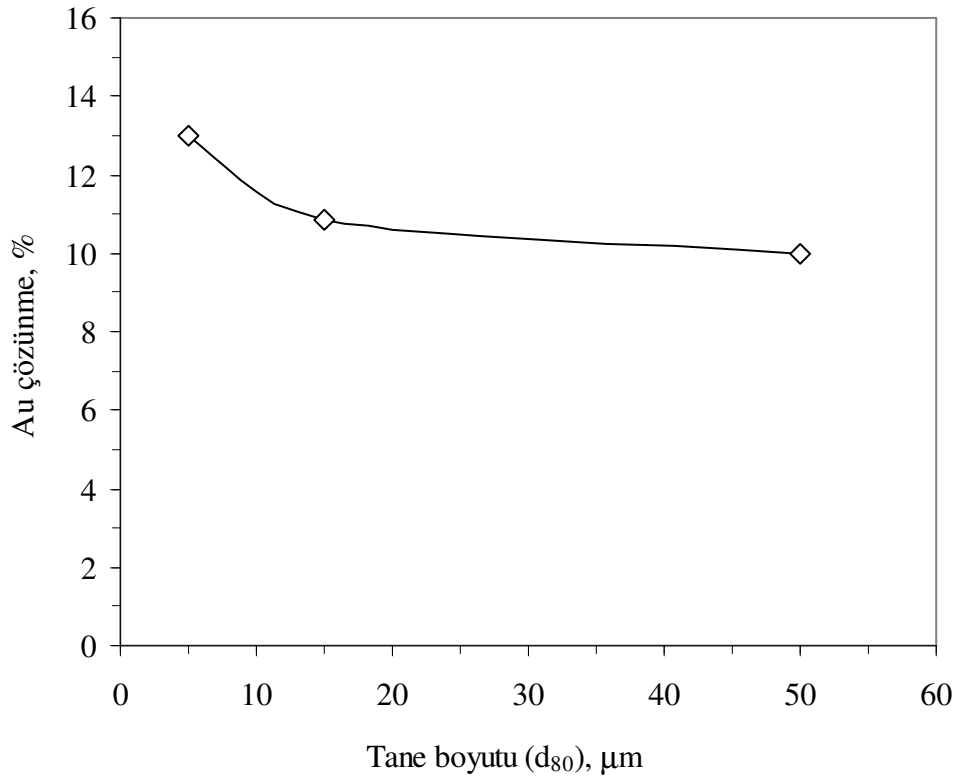
Şekil 3.33’de cevher numunesinin tane boyutunun azaltılmasıyla alkali sülfür liçinde süreye bağlı olarak antimon çözünmesi arasındaki ilişki görülmektedir. Sabit Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarında (4 mol/L Na<sub>2</sub>S ve 2 mol/L NaOH) ve 80°C sıcaklıkta tane boyutunun 5 µm’ye (d<sub>80</sub>) azaltılmasıyla antimon çözünmesi %90’dan %98,7’ye yükselmiştir (Şekil 3.34). Daha iri tane boyutlarında da kimyasal bozundurma ile yüksek antimon çözünmesi gerçekleşmektedir. Ayrıca tane boyutunun 50 µm’den 5 µm’ye küçültülmesiyle birlikte yaklaşık %2’lik bir Au çözünme artışı gözlenmiştir (Şekil 3.35). Yapılan çalışmalarda (Curreli vd., 2009; Tongamp vd., 2010; Awe ve Sandström, 2010), tane boyutunun azalmasıyla birlikte artan tane yüzey alanının liç etkinliğini arttırdığı ve Sb ve As çözünme verimlerinin arttığı belirtilmektedir.



Şekil 3.33. Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (4 mol/L Na<sub>2</sub>S, 2 mol/L NaOH, 80°C, %26 katı oranı).



Şekil 3.34. Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (4 mol/L Na<sub>2</sub>S, 2 mol/L NaOH, 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).



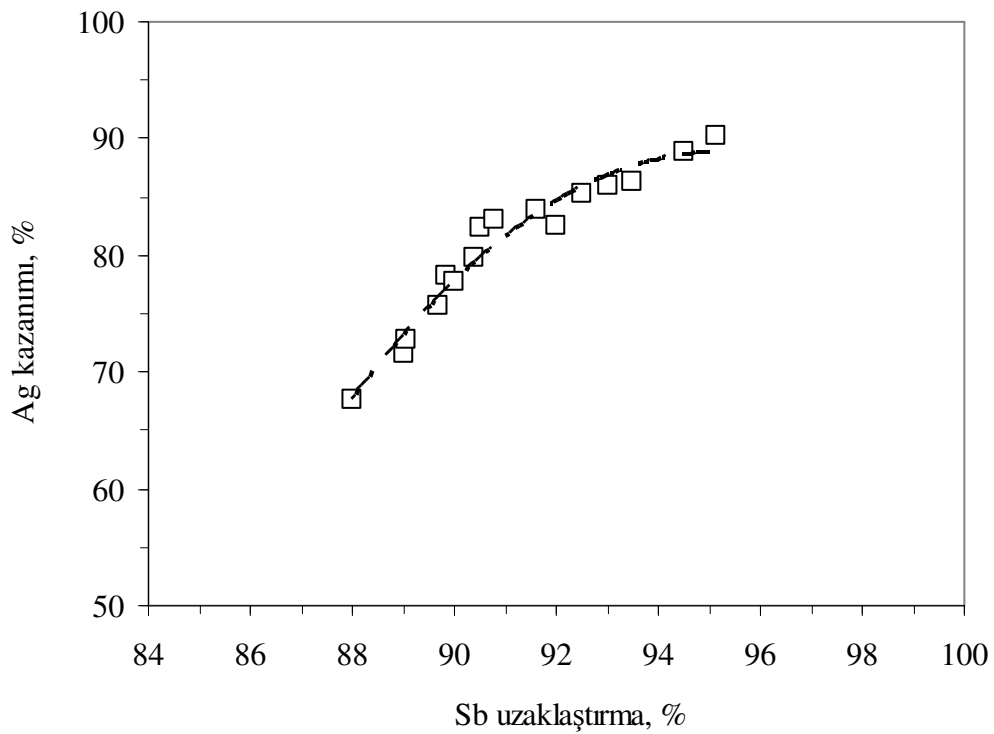
Şekil 3.35. Tane boyutunun altın çözünmesine etkisi (4 mol/L Na<sub>2</sub>S, 2 mol/L NaOH, 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

4 mol/L Na<sub>2</sub>S ve 2 mol/L NaOH alkali sülfür çözeltisinde, (80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm) 2 saat liç sonrasında %93,5 Sb, %2,4 Ag, %0,04 Fe, %5,7 Cu, %0,09 Zn ve %0,08 Pb çözümleri gerçekleşmiştir. Antimon dışında diğer metallerin çözümlerinin oldukça düşük olması prosesin antimona karşı seçimli olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, Smincáková ve Komorová (2007), stibnit konsantrasyonunda yaptıkları alkali liçlerinde, antimonun çözünmesine rağmen, %2,79 Hg, %0,83Fe ve %0,49 Zn çözümleri elde etmişlerdir.

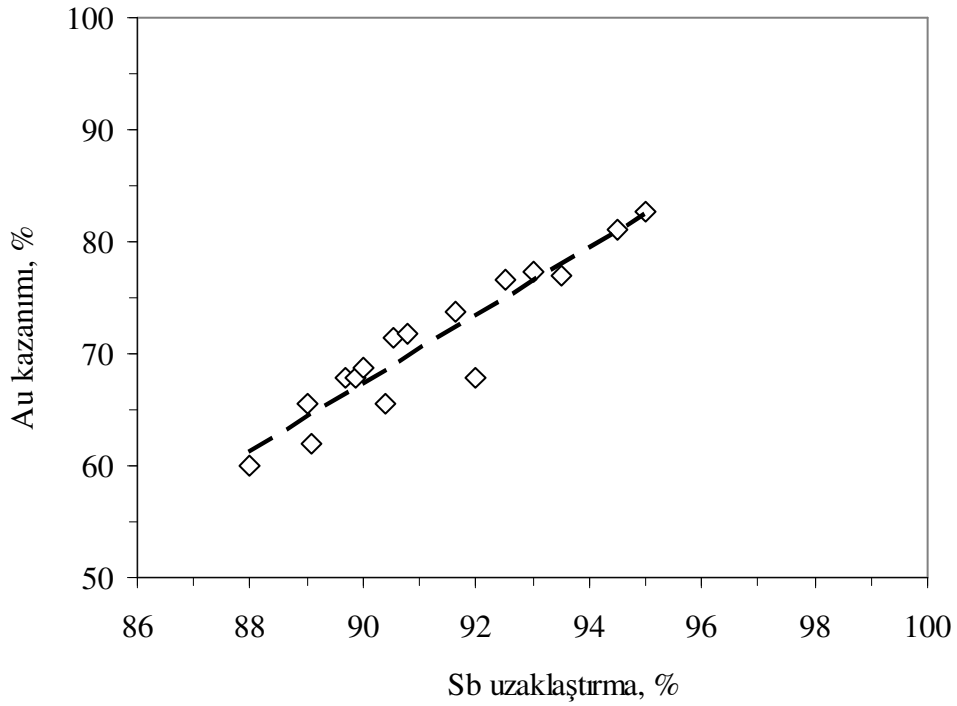
#### 3.6.4. Na<sub>2</sub>S Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi

Altın ve gümüş kazanımı üzerine alkali sülfür liçinin etkisini değerlendirmek amacıyla ön işlem liç katılarının siyanür liç testleri yapılmıştır. Şekil 3.36 ve Şekil 37'de alkali sülfür liçinde antimon çözünmesine bağlı olarak siyanür liçinde altın ve gümüş kazanım verimleri arasındaki ilişki görülmektedir. Antimon içeren minerallerin bozundurulmasıyla antimon çözünmesinin arttığı, buna bağlı olarak da yapı içerisindeki

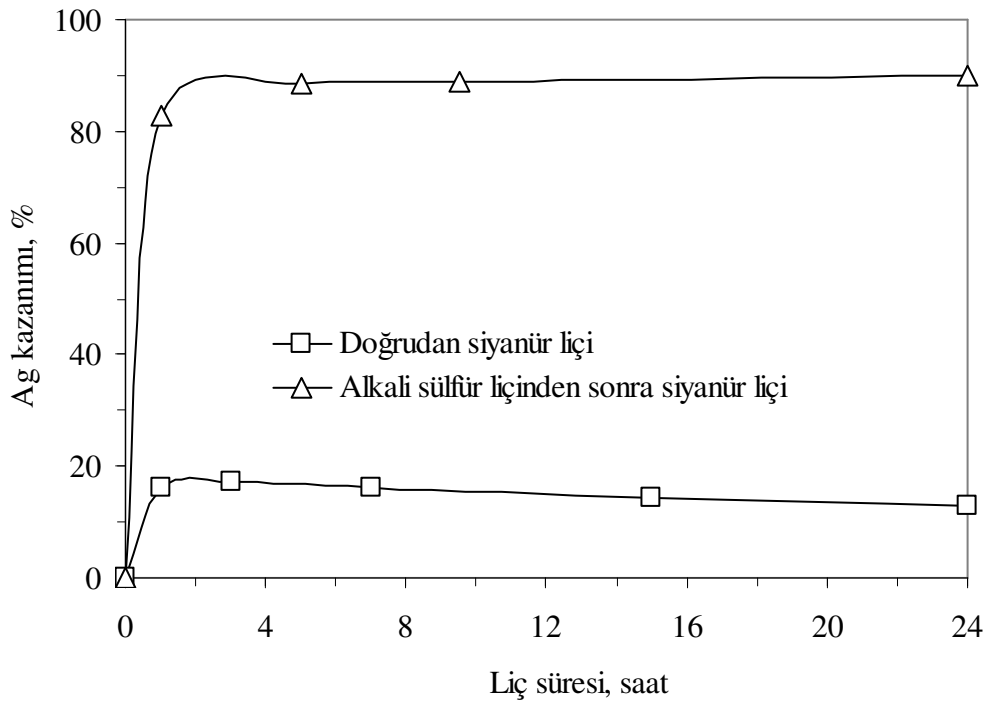
altın ve gümüş kazanımında bir artışın olduğu belirlenmiştir. Bu ilişki, mineralojik çalışmalarda belirlenen cevherdeki altın ve gümüşün antimon mineralleri ile birlikte bulunduğu bir göstergesidir. Alkali sülfür liçinde %95,1 antimon uzaklaştırmasına karşılık siyanür liçinde %82,6 Au ve %90,2 Ag kazanımları elde edilmiştir ( $d_{80}$ : 15  $\mu$ m). Cevherin doğrudan siyanür liçinde düşük altın ve gümüş kazanım verimlerine (%49 Au ve %13 Ag) kıyasla, alkali sülfür liçi sonrasındaki siyanür liç verimleri sırasıyla %33,6 Au (Şekil 3.38) ve %77,2 Ag (Şekil 3.39) olacak şekilde önemli oranda artmıştır.



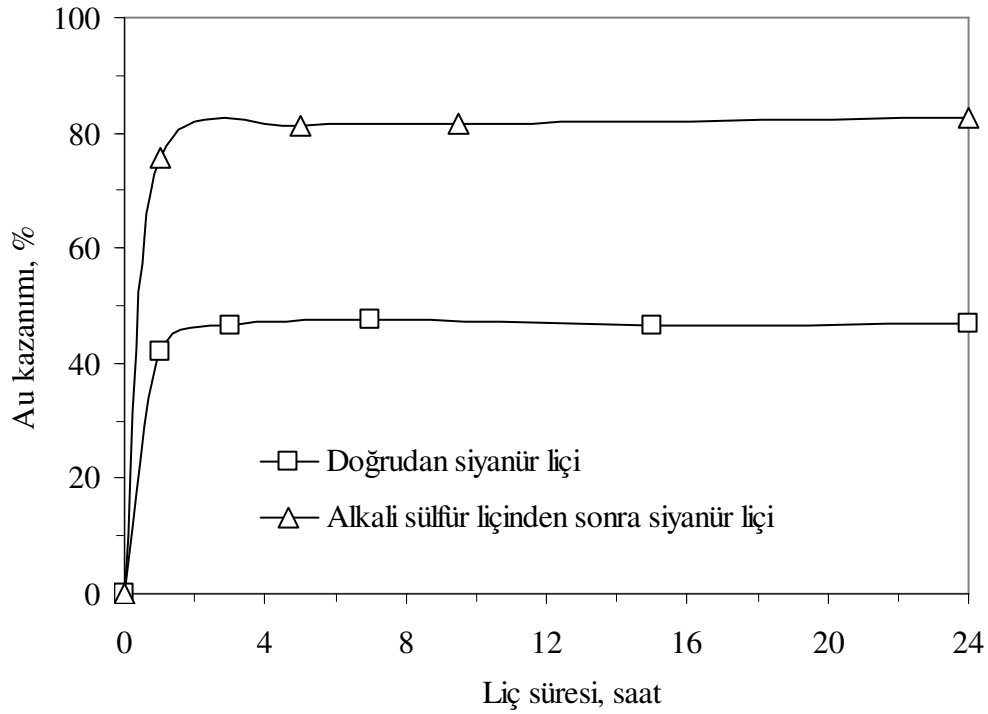
Şekil 3.36. Alkali sülfür liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki (ön işlem =  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m, 80°C; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).



Şekil 3.37. Alkali sülfür liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki (ön işlem =  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m, 80°C; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).

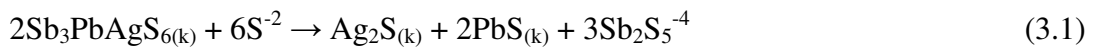


Şekil 3.38. Alkali sülfür ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi (ön işlem = 4 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  ve NaOH, 80°C,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaOH, pH: 10,5).



Şekil 3.39. Alkali sülfür ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi (ön işlem = 4 mol/L Na<sub>2</sub>S ve NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).

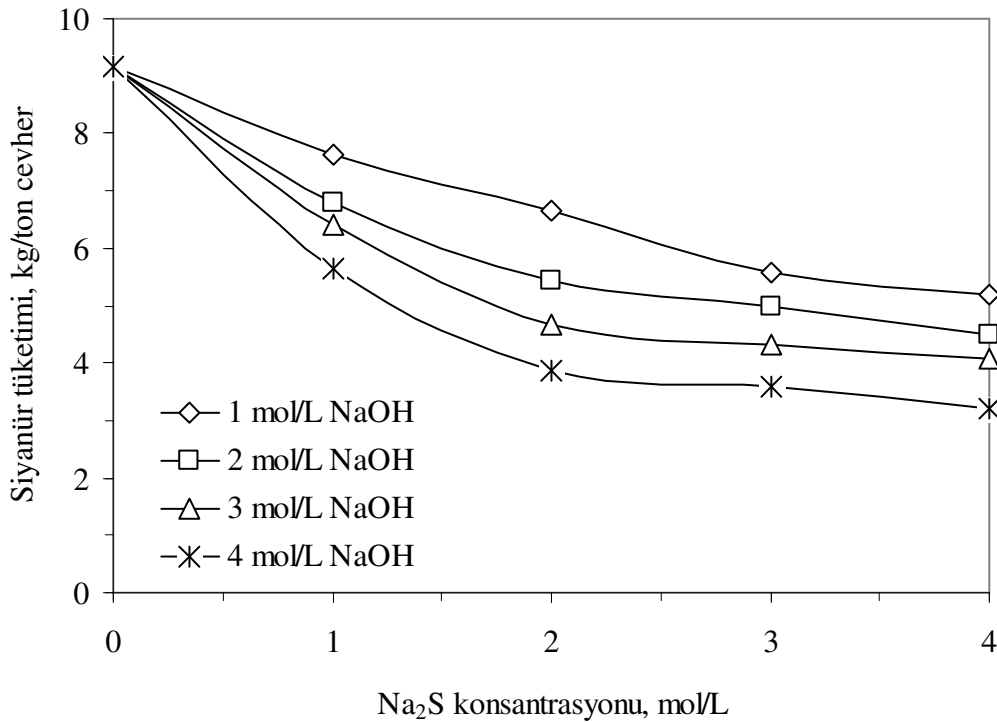
Alkali sülfür liç deneylerinde antimonun çözünmesi (%95,1) cevherdeki andorit, stibnit ve zinkenit gibi antimonlu minerallerin büyük ölçüde çözüldüğünü göstermektedir. Yapılan çalışmalarla kıyaslandığında (Tongamp vd., 2009 ve 2010; Curreli vd., 2009; Awe ve Sandström, 2010), alkali sülfür liçi Akoluk cevheri için de olumlu sonuçlar vermiştir. Ayrıca zinkenit ve andorit gibi minerallerin de bozundurulmuş olması da yapılan çalışmalardan farklılık göstermektedir. Diğer antimon içeren minerallerde olduğu gibi, gümüş içeren andorit gibi minerallerin alkali sülfür liçi sonrasında antimonun çözünmesiyle birlikte katı fazda siyanür liçinde çözülebilir olan gümüş sülfürün (Ag<sub>2</sub>S) kaldığı düşünülmektedir (Baláz, 2000). Alkali sülfür liçinde andorit mineralinin potansiyel çözünme reaksiyonu aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir (Eşitlik 3.1).



Alkali sülfür liçi sonrasında siyanür liçinde yüksek altın ve gümüş kazanımlarının elde edildiği sonuçlar, benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında olumlu sonuçlar elde edildiği

görülmektedir. Ubaldini vd. (2000), altın içeren refrakter stibnit cevherinden (%13,25 stibnit, 30 gr/t Au) alkali sülfür liçi ile antimon çözündürülmesi (%90) ve sonrasında siyanür liçi ile cevhere göre (%30,1 Au) %80,1 altın kazanımını elde etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, antimon uzaklaştırma ve sonrasında siyanür liçinde altın kazanım sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Ancak, Akoluk cevherindeki altın içeren zinkenit ve andorit gibi minerallerin varlığı nedeniyle elde edilen sonuçlar yapılan çalışmalardan farklılık göstermektedir.

Stibnit içeren refrakter cevherlerden siyanür liçiyle altın kazanımda, çözeltide oluşan oksidasyon ürünlerinden dolayı önemli miktarda siyanür tüketimi olmaktadır (Ubaldini vd., 2000). Akoluk ceherinden doğrudan siyanür liçlerinde siyanür tüketimi yaklaşık 9 kg/ton cevher değerlerinde iken, alkali sülfür ön işleminden sonra, reaktif tüketen antimon minerallerinin bozundurulmasıyla birlikte 3,2 kg/ton cevher değerlerine azalmıştır (Şekil 3.40). Alkali sülfür liçinin hem altın hemde gümüş açısından yüksek verimle kazanılmasının yanında, daha düşük siyanür tüketimleri elde edilmesiyle de ekonomik açıdan avantajlı görülmektedir.



Şekil 3.40. Alkali sülfür liçinde Na<sub>2</sub>S ve NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak sonrasında siyanür liçlerinde reaktif tüketimi değişimi

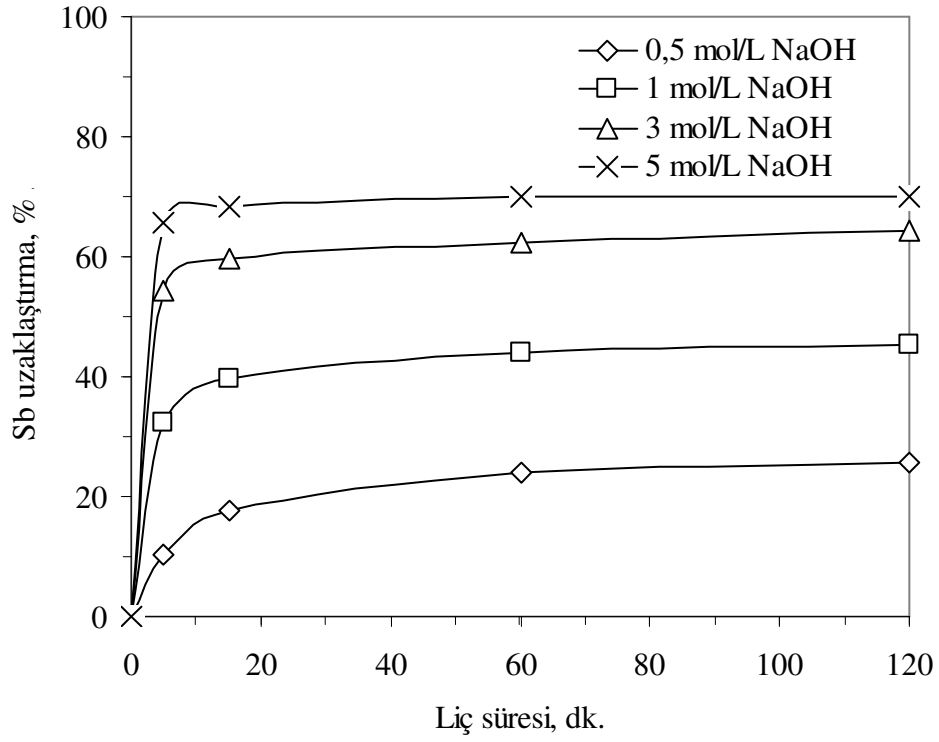


### 3.7. NaOH Alkali Bozundurma

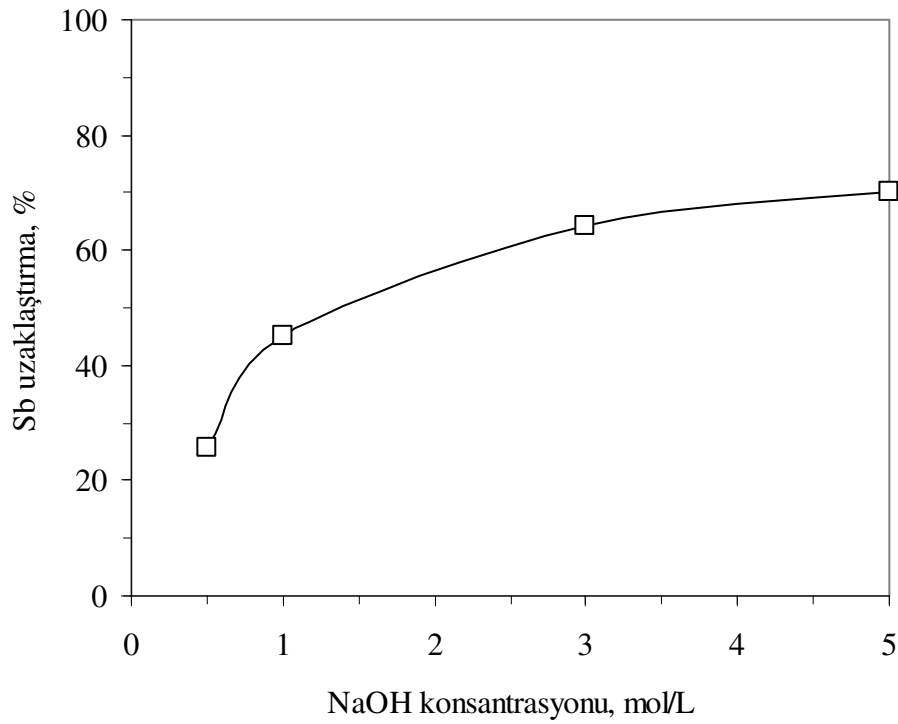
Alkali sülfür liçlerinde, NaOH konsantrasyonunun artışıyla birlikte antimon çözünmesinin arttığı görülmüştür. Literatürde, NaOH ortamında stibnitin ( $Sb_2S_3$ ) oksotiyantimonit ve tiyantimonit oluşturacak şekilde çözündüğü belirtilmektedir (Smincáková ve Komorová, 2005; Smincáková, 2009). Bu gerekçeyle, Akoluk cevherindeki stibnit, zinkenit ve andorit gibi antimon minerallerinin sodyum hidroksit ortamında bozundurulması araştırılmıştır. Bu deneylerde, NaOH konsantrasyonunun (0,5-5 mol/L), sürenin (5-120 dk.), sıcaklığın (20-80°C) ve tane boyutunun (5-50  $\mu m$ ) antimon çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, Ag, Fe, Cu, Zn ve Pb gibi elementlerin de çözünmeleri takip edilmiştir. Bozundurma sonrasında elde edilen katı numunelerden siyanür liçiyle altın ve gümüş kazanımları yapılarak ön işlem performansı değerlendirilmiştir.

#### 3.7.1. NaOH Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 3.41’de 0,5-5 mol/L NaOH konsantrasyon aralığında ve 80°C’de süreye bağlı olarak antimon çözünme verimleri görülmektedir. Antimon çözünmesi 0,5 mol/L NaOH konsantrasyonunda %25,6 iken, konsantrasyonun 5 mol/L’ye kadar artırılmasıyla antimon çözünmesi %70,1’e kadar artmıştır (Şekil 3.42). Antimon çözünmesinin çoğu liçin ilk 10 dakikasında gerçekleşmiştir. Literatürde, %49 Sb içeren antimon konsantresinden 25°C’de %0,5-4 (ağırlıkça) NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, 1,5 saat sonunda %4 (0,5 mol/L) NaOH konsantrasyonunda yaklaşık %90 Sb kazanımı elde edilmiştir (Smincáková, 2009). Bu sonuçlar Akoluk cevheriyle karşılaştırıldığında, daha düşük NaOH konsantrasyonunda daha yüksek antimon çözünmesi elde edilmesi cevherin yada konsantrenin mineralojik yapısıyla ilgili olmaktadır.



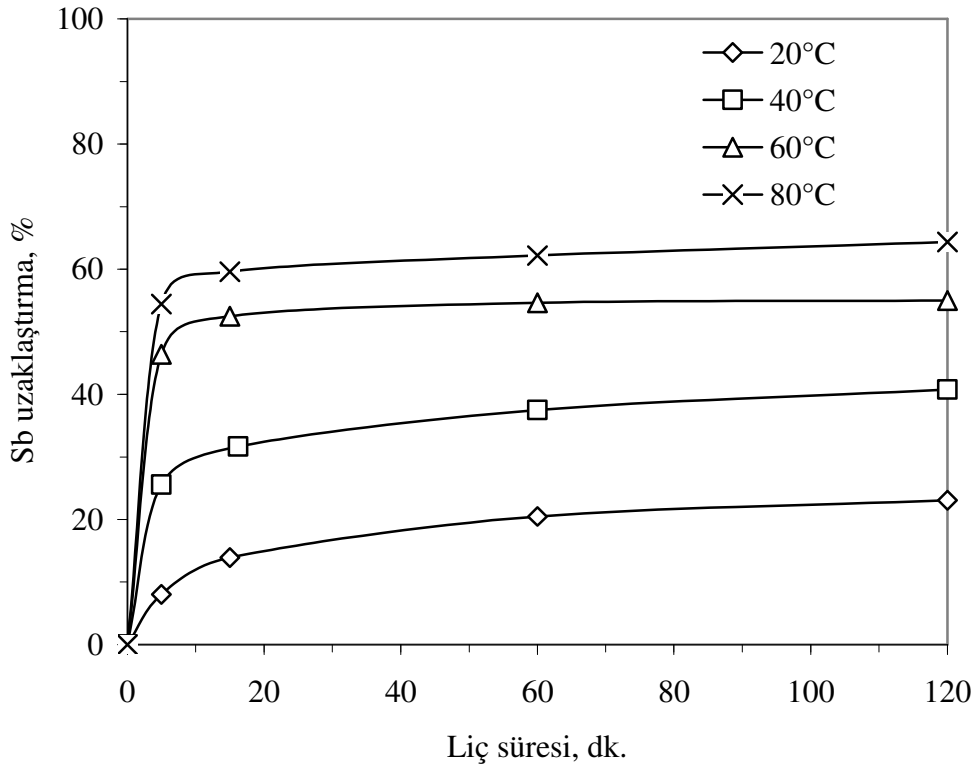
Şekil 3.41. Süreye bağlı olarak NaOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi ( $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 80°C, %26 katı oranı).



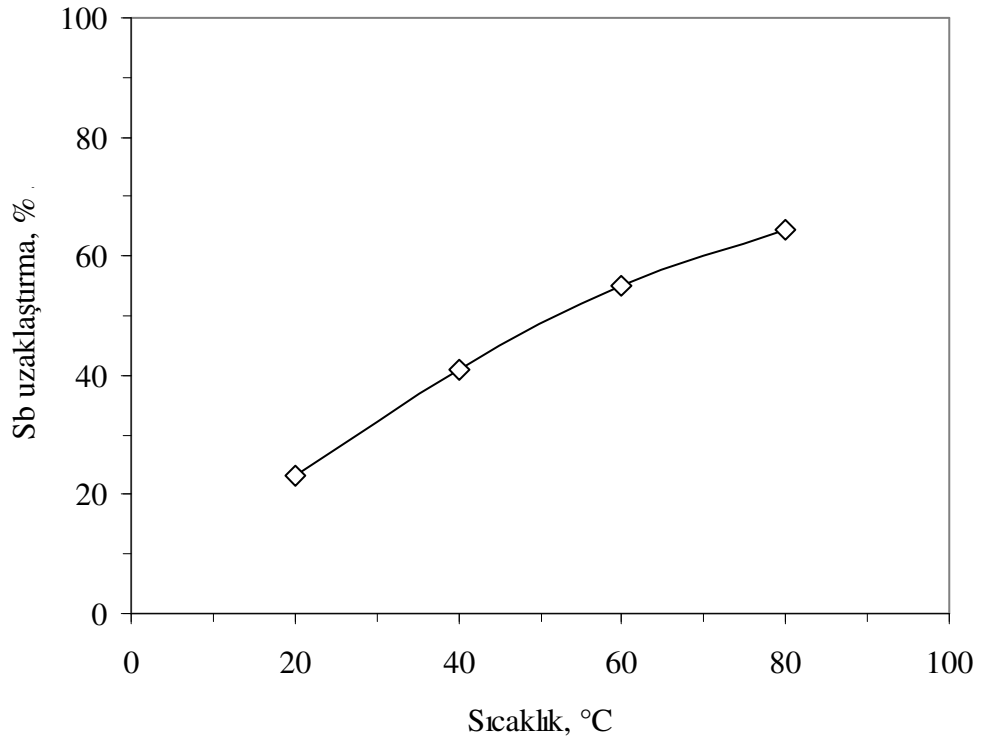
Şekil 3.42. NaOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi ( $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 80°C, %26 katı oranı, 2 saat, %26 katı oranı).

### 3.7.2. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.43'de, alkali liçinde antimon çözünmesi üzerine sıcaklığın (20-80°C) etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte antimon çözünmesi de doğrusal bir şekilde artmaktadır. Antimon çözünmesi için ilk 15-20 dakikasında gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda liç çözünme kinetiği daha yavaş gerçekleşmektedir. 20°C'de %23,1 Sb çözünmesi gerçekleşirken, sıcaklığın 80°C'ye çıkarılmasıyla %64,4 Sb çözünmesi elde edilmiştir (Şekil 3.44). Antimon çözünmesindeki bu artış sıcaklığın alkali liçinde önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Smincáková (2009), antimon içeren konsantreden NaOH alkali liçinde, sıcaklık artışıyla birlikte antimon çözünmesinin ve liç kinetiğinin arttığını belirtmiştir.



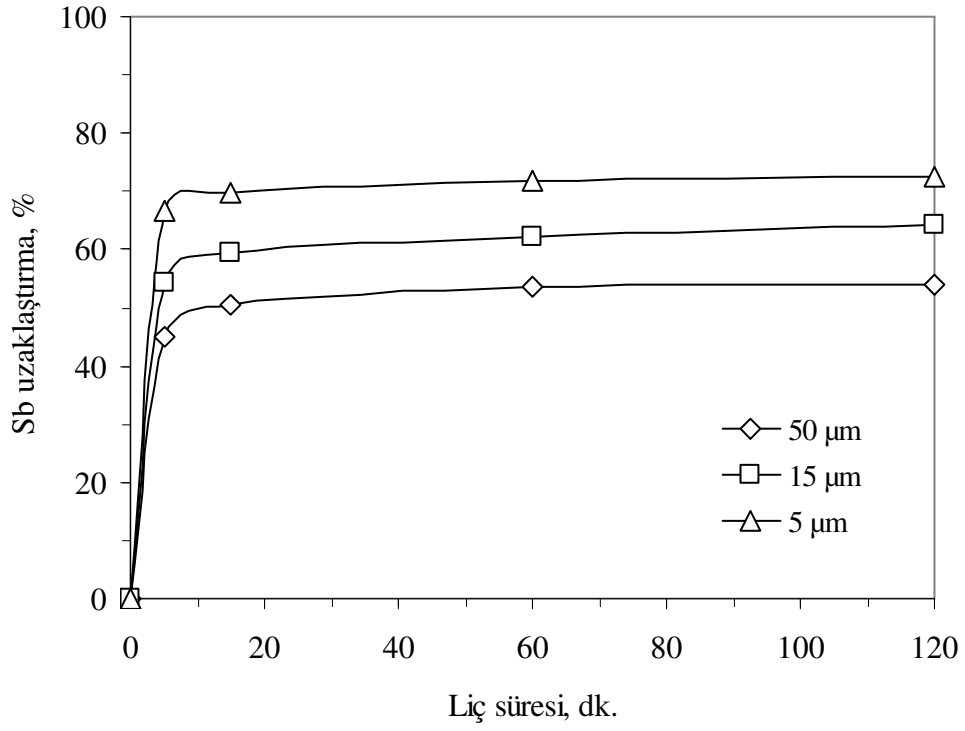
Şekil 3.43. Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L NaOH,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m, %26 katı oranı).



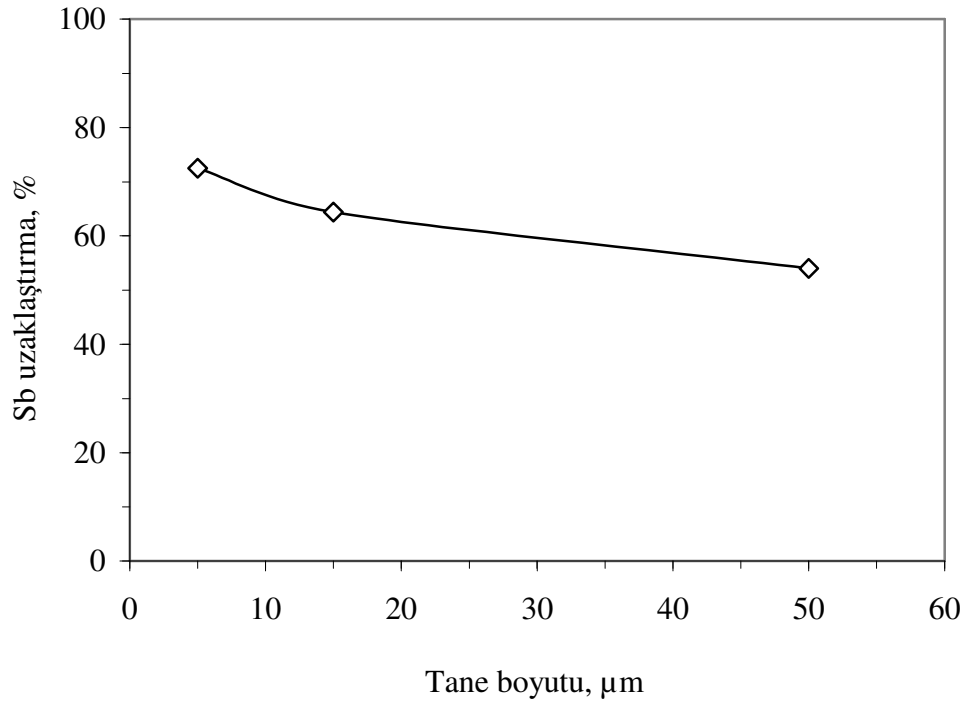
Şekil 3.44. Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L NaOH,  $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 2 saat, %26 katı oranı).

### 3.7.3. Tane Boyutunun Etkisi

Şekil 3.45’de süreye bağlı olarak antimon çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi görülmektedir. Sabit NaOH konsantrasyonunda (3 mol/L NaOH) ve 80°C sıcaklıkta tane boyutunun 50  $\mu\text{m}$ ’den 5  $\mu\text{m}$ ’ye ( $d_{80}$ ) azaltılmasıyla antimon çözünmesi %54’den %72,5’e yükselmiştir (Şekil 3.46). Daha iri tane boyutlarında da kimyasal bozundurma ile yüksek antimon çözünmesi gerçekleşmektedir. 5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna öğütme maliyetleri düşünüldüğünde, yeterli bir kimyasal bozundurma elde etmek için optimum bir tane boyutu seçilmesi yeterli olacaktır.



Şekil 3.45. Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L NaOH, 80°C, %26 katı oranı).

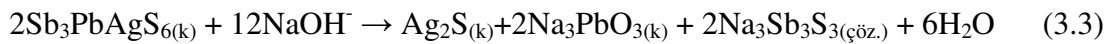


Şekil 3.46. Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L NaOH, 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

Sodyum hidroksit alkali liçinde (3 mol/L NaOH, 80°C, d<sub>80</sub>: 15 µm, 2 saat liç) antimon çözünmesine kıyasla %0,5 Ag, %0,06 Fe, %1,5 Cu, %0,05 Zn ve %0,03 Pb çözümleri gerçekleşmiştir. Antimon dışında diğer metallerin çözümlerinin oldukça düşük olması prosesin antimona karşı seçimli olduğunu göstermektedir. Alkali sülfür liçindeki benzer koşullardaki antimon çözümleri (%85 Sb) karşılaştırıldığında daha düşük antimon çözünmesi elde edilmiştir. Alkali liçinde altının çözünmemesi alkali sülfür liçine göre daha avantajlı olmaktadır. Ön işlem liç çözeltilerinden altının kazanılması gibi ek bir işleme gerek kalmadan sonraki siyanür liçinde altının kazanımı mümkün olacaktır.

Al, Sb, As, Cu, Fe ve Pb gibi bazı metaller alkali metal hidroksitler ile anyonik kompleksler oluşturacak şekilde çözümlerine rağmen, daha yüksek metal kazanımları elde etmek için yüksek basınç ve sıcaklıkta oksitleyici şartların oluşması gerekmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990; Flippou vd., 2007). Smincáková ve Komorová (2008), stibnit konsantrasyonundan %1 NaOH konsantrasyonunda (65°C) yaptıkları alkali liçlerinde %0,49 Pb, %2,34 Fe ve %0,9 Zn çözümleri elde edilmiştir.

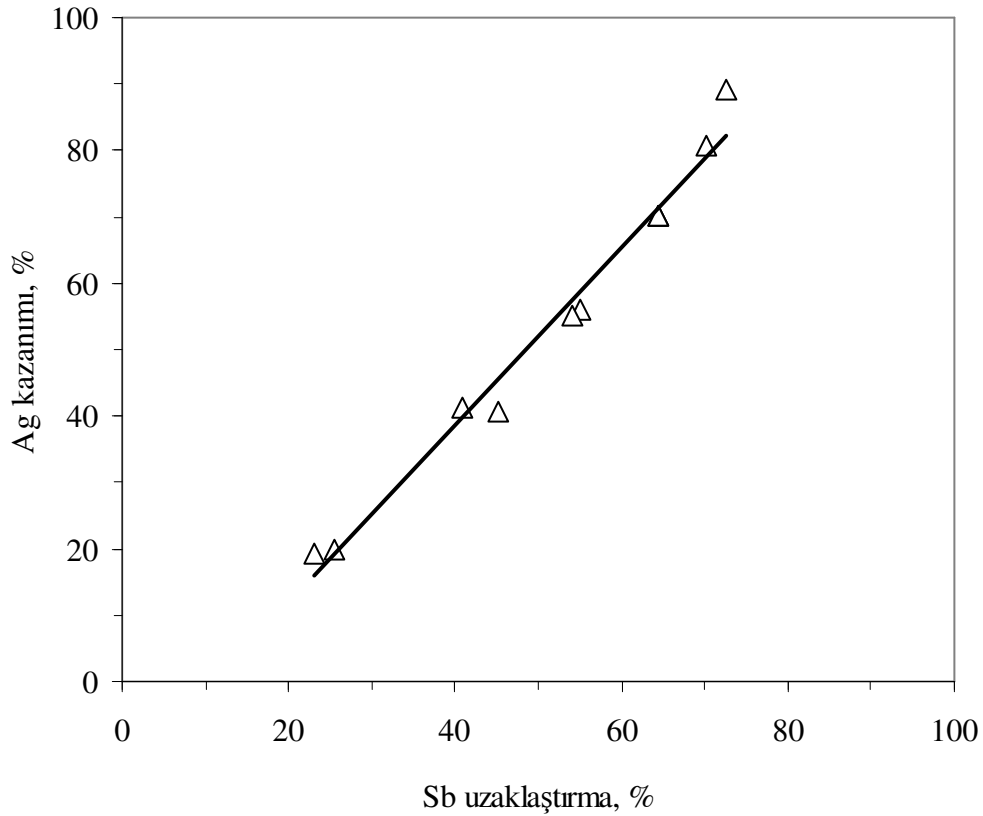
Antimonun türlemesine bağlı olarak, hidroksit iyonlarıyla birlikte antimon mineralleri SbO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Sb(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbOS<sup>-</sup>, SbS<sub>2</sub><sup>-</sup> gibi bileşikler oluşturacak şekilde çözünebilmektedir (Anderson ve Krys, 1993; Anon, 2005). Sminčáková (2009), stibnitin sodyum hidroksit ortamında SbOS<sup>-</sup>, SbS<sub>2</sub><sup>-</sup> türleri şeklinde çözüldüğünü belirtmiştir. Ayrıca, purustit (Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>) gibi arsenikli gümüş içeren sülfürlü minerallerin alkali liçinde çözünerek gümüşün Ag<sub>2</sub>S fazında kaldığı ve sonrasında siyanür liçinde yüksek çözünürlüğe sahip olduğu belirtilmektedir (Eşitlik 3.2)(Baláž, 2000). Bu minerallere benzer şekilde alkali ortamda andorit ve zinkenit gibi antimonlu minerallerin çözünebildiği ön görülmüştür. Sodyum hidroksit alkali liçinde andorit mineralinin potansiyel çözünme reaksiyonu aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir (Eşitlik 3.3).



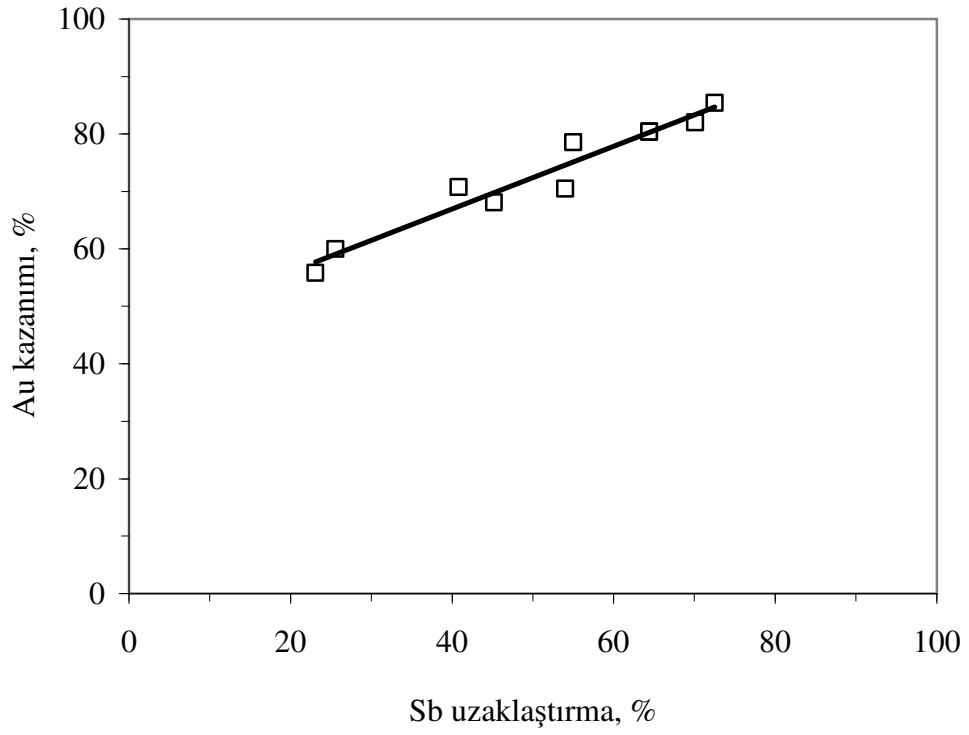
#### 3.7.4. NaOH Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi

Şekil 3.47 ve Şekil 48'de, alkali liçindeki antimon çözünmesine bağlı olarak sonrasındaki siyanür liçlerindeki altın ve gümüş kazanımları arasındaki ilişkiler görülmektedir. Antimon içeren mineral yapılarının bozunmasıyla antimon çözünmesinin

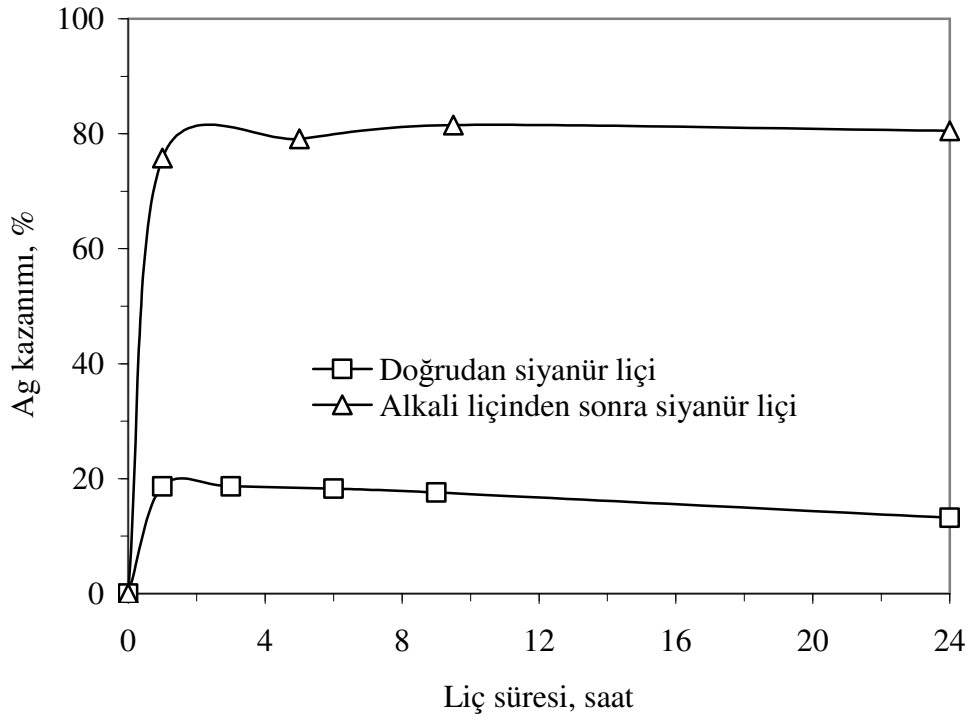
arttığı ve bu yapılara bağlı olan altın ve gümüş kazanımlarının da arttığı görülmektedir. NaOH alkali bozundurma sonrasında (%70,1 Sb) siyanür liçinde %82,2 Au ve %80,6 Ag kazanımları gerçekleşmiştir ( $d_{80}$ : 15  $\mu$ m). Cevherden direk siyanür liçindeki düşük altın ve gümüş kazanım verimlerine (%49 Au ve %13 Ag) kıyaslandığında NaOH alkali liçinden sonra siyanür liç verimleri sırasıyla %33,2 Au (Şekil 3.49) ve %67,2 Ag (Şekil 3.50) oranında artmaktadır. Ayrıca, siyanür tüketimi yaklaşık % 50 oranında azalmıştır.



Şekil 3.47. NaOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki

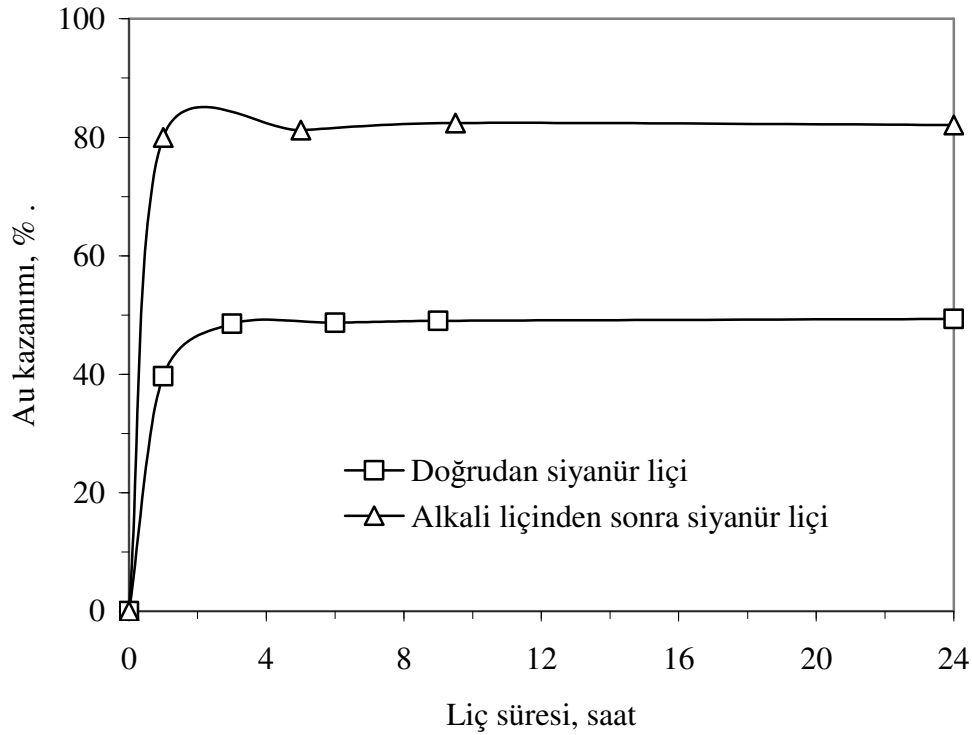


Şekil 3.48. NaOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile sonrasında siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki



Şekil 3.49. NaOH alkali ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi (ön işlem = 5 mol/L NaOH, 80°C,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).





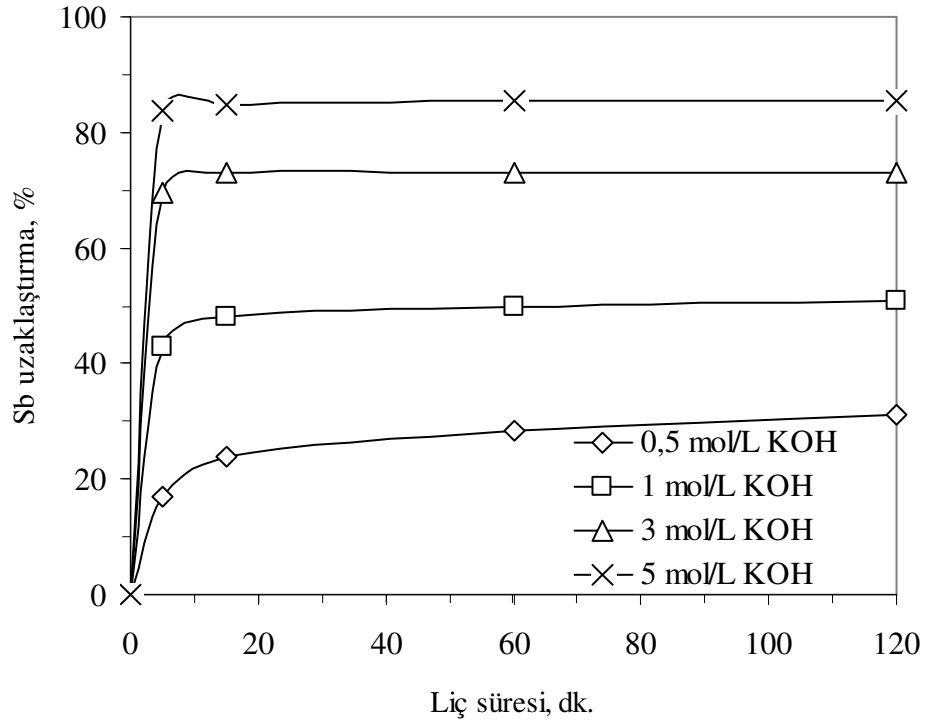
Şekil 3.50. NaOH alkali ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi (ön işlem = 5 mol/L NaOH, 80°C,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; siyanür liçi = 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).

### 3.8. KOH Alkali Bozundurma

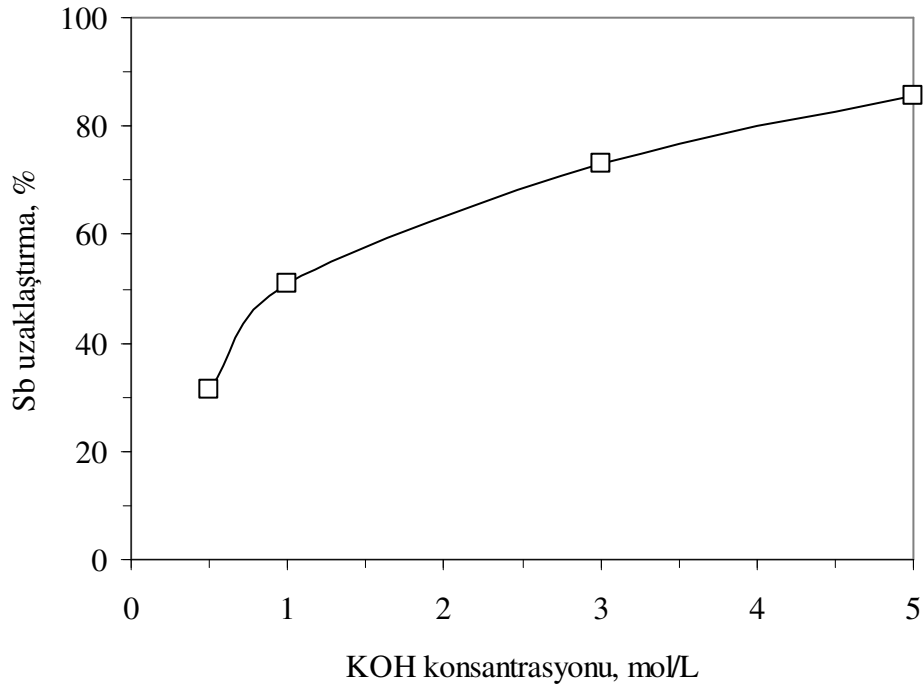
NaOH liçlerinde elde edilen olumlu sonuçlar göz önüne alındığında, benzer ya da daha iyi sonuçların elde edilebileceğini test etmek amacıyla KOH liçleri yapılmıştır. Bu deneylerde, KOH konsantrasyonunun (0,5-5 mol/L), sürenin (5-120 dk.), sıcaklığın (20-80°C) ve tane boyutunun (5-50  $\mu$ m) antimon çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sb'nin yanı sıra Ag, Fe, Cu, Zn ve Pb gibi elementlerin çözünmeleri de takip edilmiştir.

#### 3.8.1. KOH Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 3.51'de 0,5-5 mol/L KOH konsantrasyon aralığında ve 80°C'de süreye bağlı olarak antimon çözünme verimleri görülmektedir. Antimon çözünmesi 0,5 mol/L KOH konsantrasyonunda %31,3 iken, konsantrasyonun 5 mol/L'ye kadar artırılmasıyla antimon çözünmesi %85,5'e kadar artmıştır (Şekil 3.52).



Şekil 3.51. Süreye bağlı olarak KOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi ( $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 80°C, %26 katı oranı).



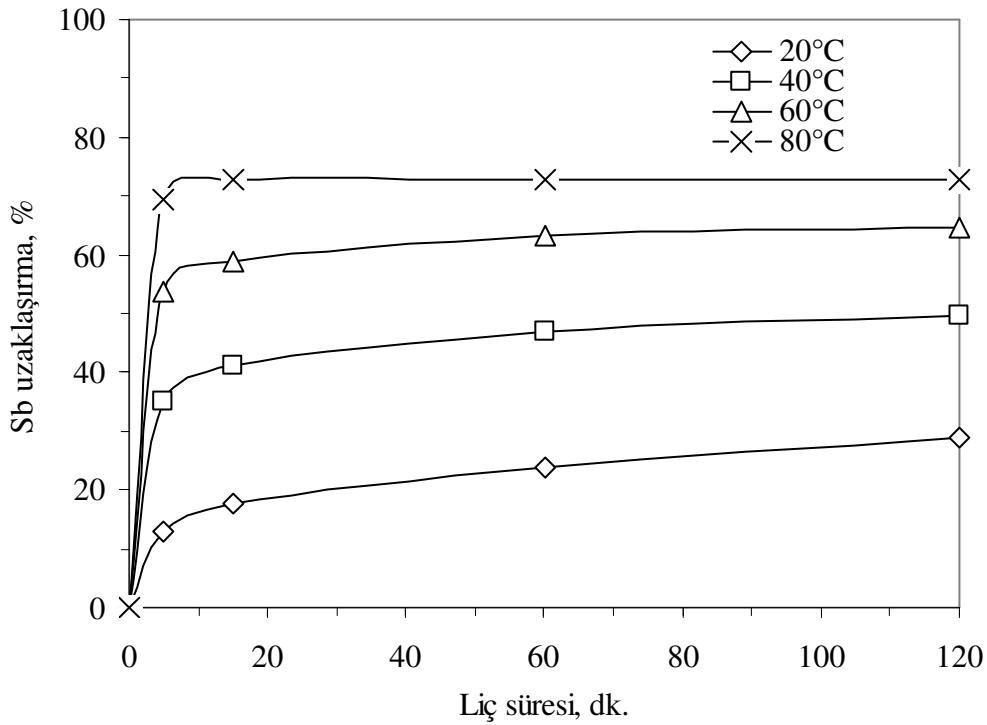
Şekil 3.52. KOH konsantrasyonunun antimon çözünmesine etkisi ( $d_{80}$ : 15  $\mu\text{m}$ , 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

### 3.8.2. Sıcaklığın Etkisi

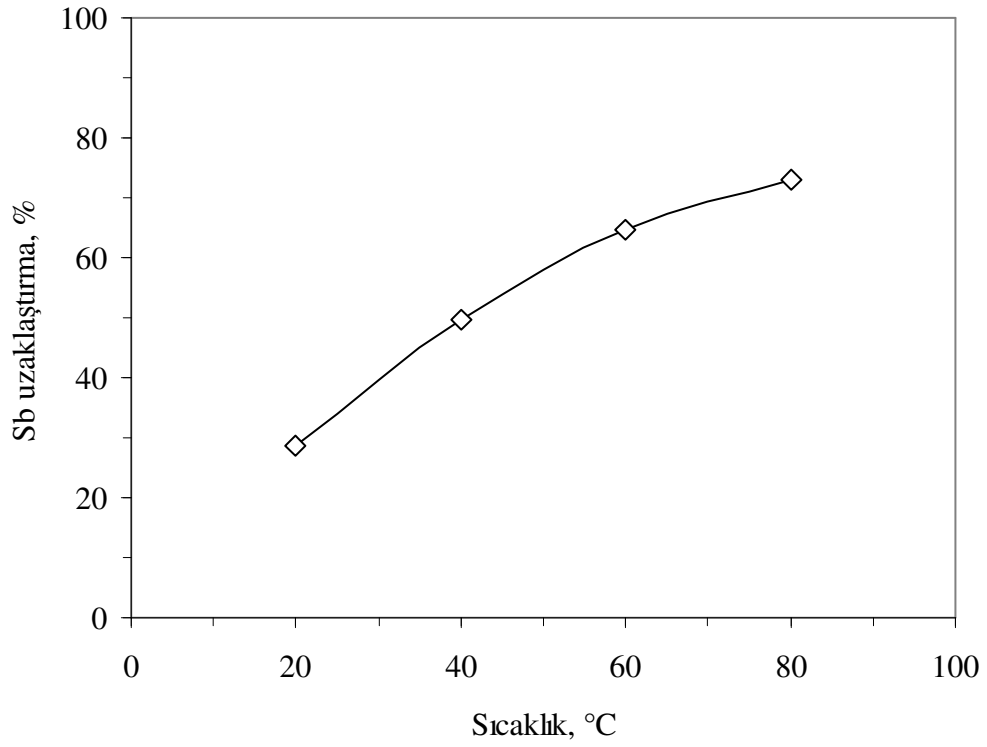
Şekil 3.53'de KOH alkali liçinde antimon çözünmesi üzerine sıcaklığın (20-80°C) etkisi görülmektedir. 20°C'de %28,8 Sb çözünmesi gerçekleşirken, sıcaklığın 80°C'ye çıkarılmasıyla %72,9 Sb çözünmesi elde edilmiştir (Şekil 3.54). Ayrıca düşük sıcaklıklarda liç çözünme kinetiği daha yavaş gerçekleşmektedir. Liçin ilk 10. dakikasına kadar bütün konsantrasyonlar için antimonun çoğu çözünmektedir.

### 3.8.3. Tane Boyutunun Etkisi

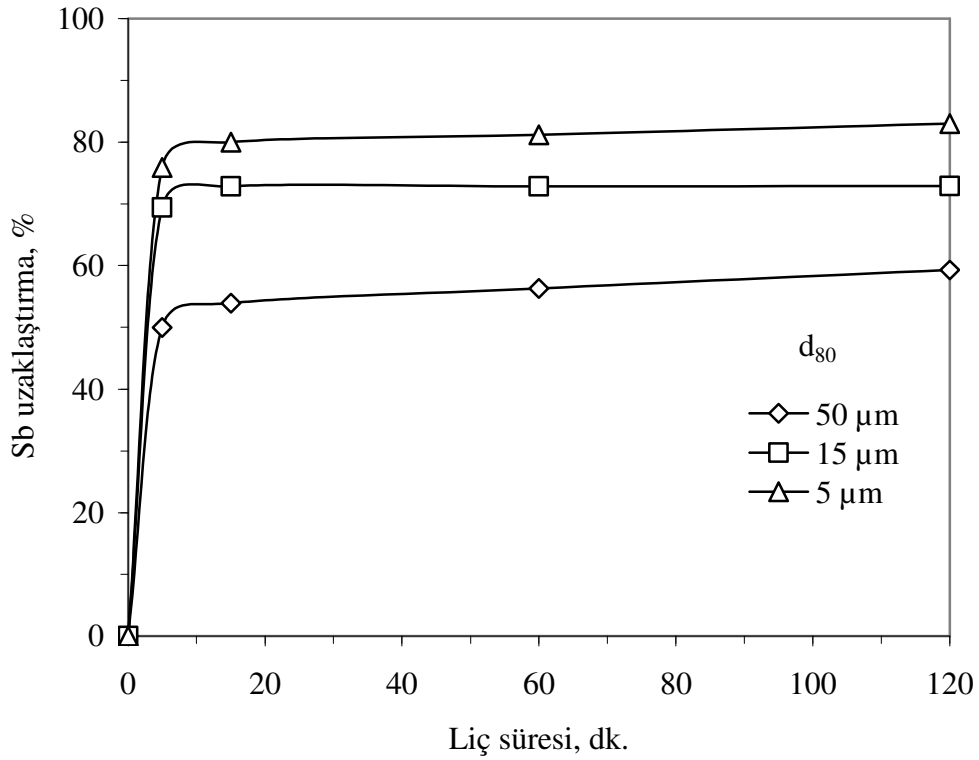
Şekil 3.55'de KOH alkali liçinde süreye bağlı olarak antimon çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi görülmektedir. Sabit KOH konsantrasyonunda (3 mol/L KOH) ve 80°C sıcaklıkta tane boyutunun 50 µm'den 5 µm'ye ( $d_{80}$ ) azaltılmasıyla antimon çözünmesi %59,3'den %83,1'e yükselmiştir (Şekil 3.56).



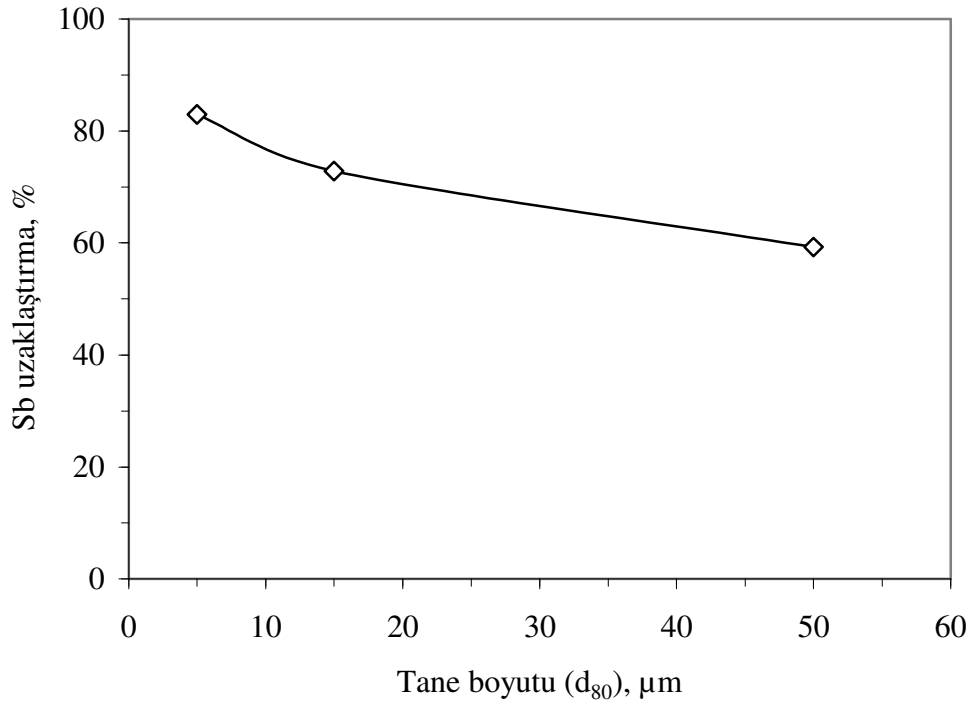
Şekil 3.53. Süreye bağlı olarak sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L KOH,  $d_{80}$ : 15 µm, %26 katı oranı).



Şekil 3.54. Sıcaklığın antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L KOH,  $d_{80}$ :15  $\mu$ m, 2 saat, %26 katı oranı).



Şekil 3.55. Süreye bağlı olarak tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L KOH, 80°C, %26 katı oranı).



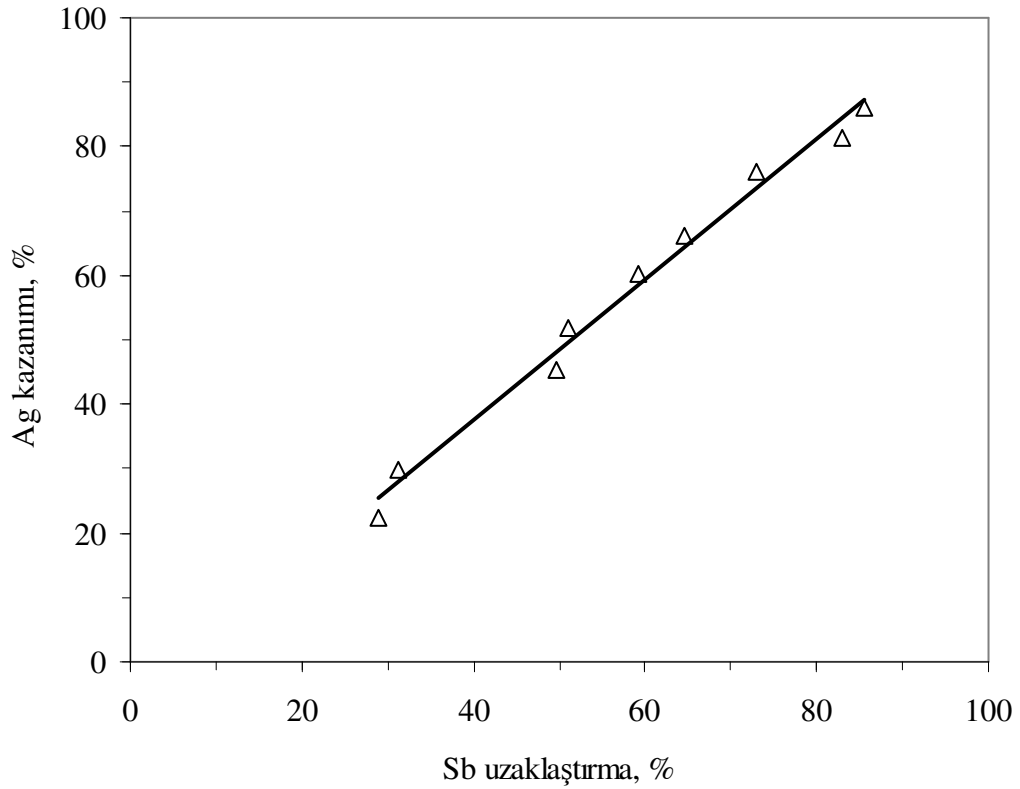
Şekil 3.56. Tane boyutunun antimon çözünmesine etkisi (3 mol/L KOH, 80°C, 2 saat, %26 katı oranı).

Antimon çözünmesi karşın, 3 mol/L KOH çözeltisinde (80°C, 15 µm) 2 saat liç sonrasında %0,91 Ag, %0,03 Fe, %1,58 Cu, %0,06 Zn ve %0,07 Pb çözünmeleri gerçekleşmiştir. Metal çözünme verimlerinin çok düşük olması KOH alkali liçinin sadece antimona seçimli olduğunu göstermektedir. Alkali sülfür liçindeki benzer koşullardaki antimon çözünmelerine (%85 Sb) kıyaslandığında daha düşük antimon çözünmesi gerçekleşirken (%72,9), NaOH alkali liçine göre (%64,4) daha yüksek antimon çözünmesi gerçekleşmiştir. KOH alkali liçinde, NaOH alkali liçindeki gibi altının çözünmemesi alkali sülfür liçine göre daha avantajlı olmaktadır. Ön işlem liç çözeltisinden altının tekrar kazanılması gibi ek bir işleme gerek kalmadan sonraki siyanür liçinde altının kazanımı mümkün olacaktır.

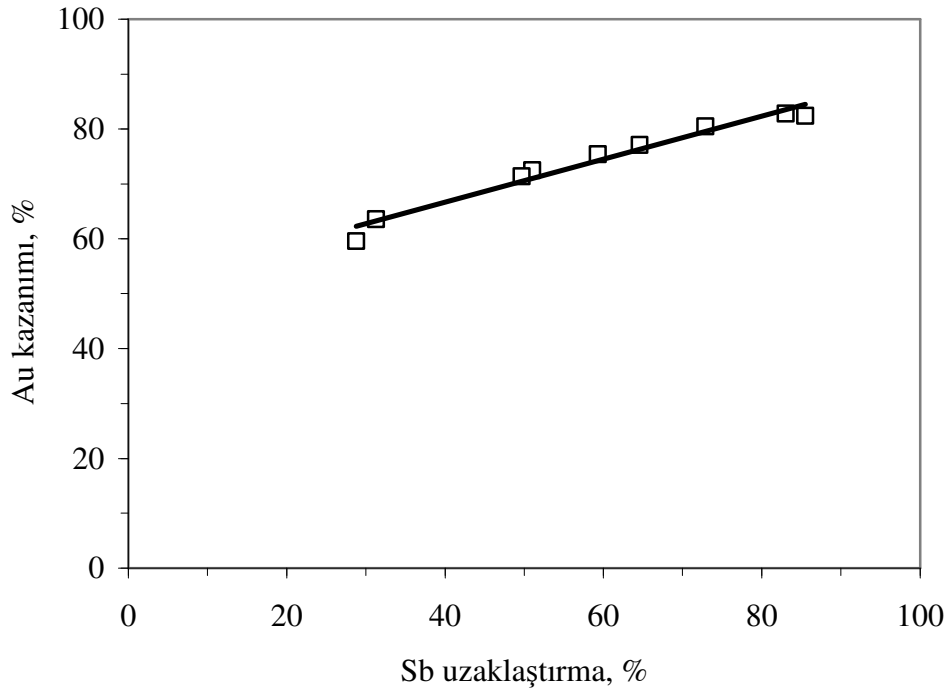
#### 3.8.4. KOH Ön İşlemin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi

Şekil 3.57 ve Şekil 3.58'de antimon çözünmesine bağlı olarak altın ve gümüş kazanımları arasındaki ilişkiler görülmektedir. Antimon içeren mineral yapılarının bozunmasıyla antimon çözünmesinin arttığı ve buna bağlı olarak da altın ve gümüş

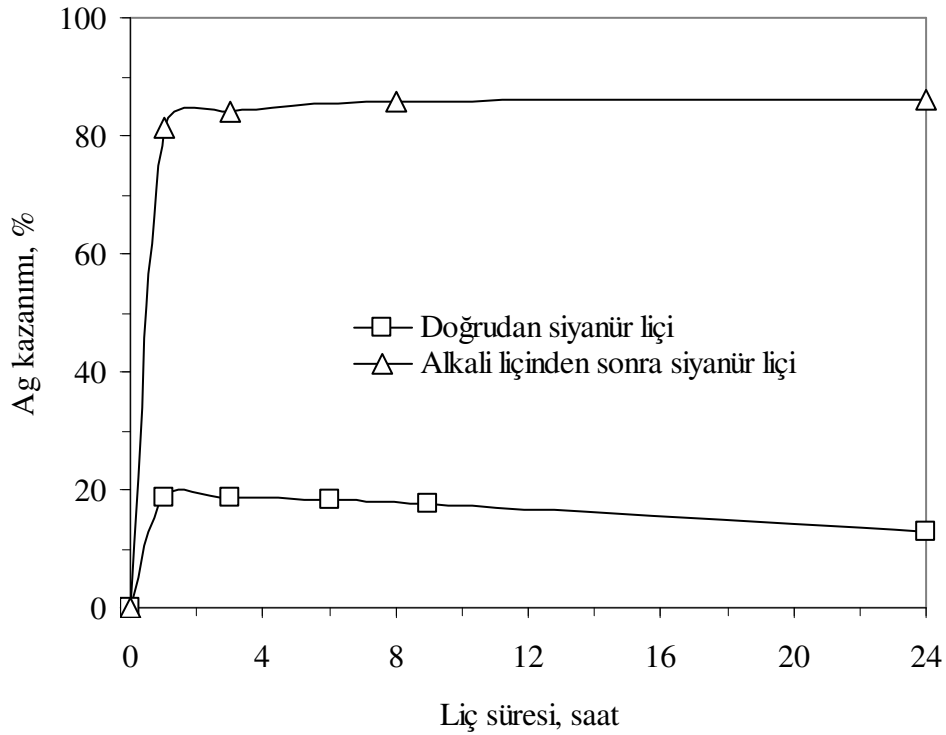
verimlerinin arttığı görülmektedir. KOH alkali bozundurma sonrası (%85,5 Sb) siyanür liçinde en yüksek %82,4 Au ve %86,1 Ag kazanımları gerçekleşmiştir ( $d_{80}$ : 15 $\mu$ m). Cevherden direk siyanür liçindeki düşük altın ve gümüş kazanım verimlerine (%49 Au ve %13 Ag) kıyaslandığında KOH alkali liçinden sonra siyanür liç verimleri sırasıyla %33,4 Au (Şekil 3.59) ve %73,1 Ag (Şekil 3.60) oranında artmaktadır. Ayrıca siyanür tüketimi yaklaşık %50 oranında azalmıştır. NaOH'e göre daha yüksek iyonlaşma özelliği olan KOH liçinde daha yüksek antimon çözünmesi gerçekleşmiştir. KOH liçlerinde daha yüksek antimonun çözünerek ortamdaki uzaklaştırılması siyanür tüketimini azaltmıştır.



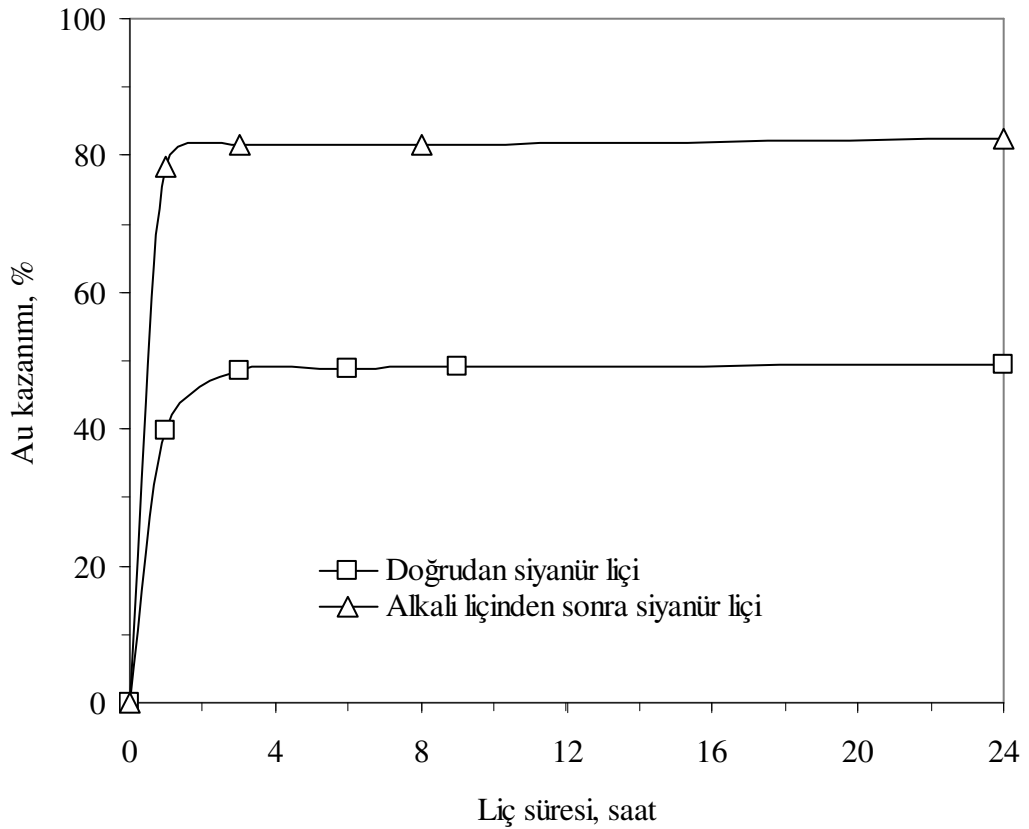
Şekil 3.57. KOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile siyanür liçinde gümüş kazanımı arasındaki ilişki



Şekil 3.58. KOH alkali liçinde antimon uzaklaştırma ile siyanür liçinde altın kazanımı arasındaki ilişki



Şekil 3.59. KOH alkali ön işlemin siyanür liçinde gümüş çözünmesine etkisi (ön işlem: 5 mol/L KOH, 80°C,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; siyanür liçi: 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).



Şekil 3.60. KOH alkali ön işlemin siyanür liçinde altın çözünmesine etkisi (ön işlem: 5 mol/L KOH, 80°C,  $d_{80}$ : 15  $\mu$ m; siyanür liçi: 1,5 gr/L NaCN, pH: 10,5).

### 3.9. Kireç Ön İşleminin Siyanür Liçinde Altın ve Gümüş Kazanımına Etkisi

Sodyum ve potasyum hidroksite göre çok daha ucuz olması gerekçesiyle yapılan 1 mol/L kireç konsantrasyonundaki bozundurma deneylerinde %16 oranında Sb çözünmesi gerçekleşmiştir. Kirecin düşük çözünürlüğü nedeniyle yeterince alkali koşullar oluşmadığından antimon çözünmesi NaOH ve KOH ön işlemlerine göre düşük seviyede kalmıştır. Kireç liçi sonrasında siyanür liçindeki altın ve gümüş verimleri sırasıyla %60 Au ve %48 Ag olacak şekilde düşük değerlerle gerçekleşmiştir. Kireç ön işleminin maliyet açısından ekonomik olmasıyla birlikte istenen Au ve Ag verimlerine ulaşamamıştır.



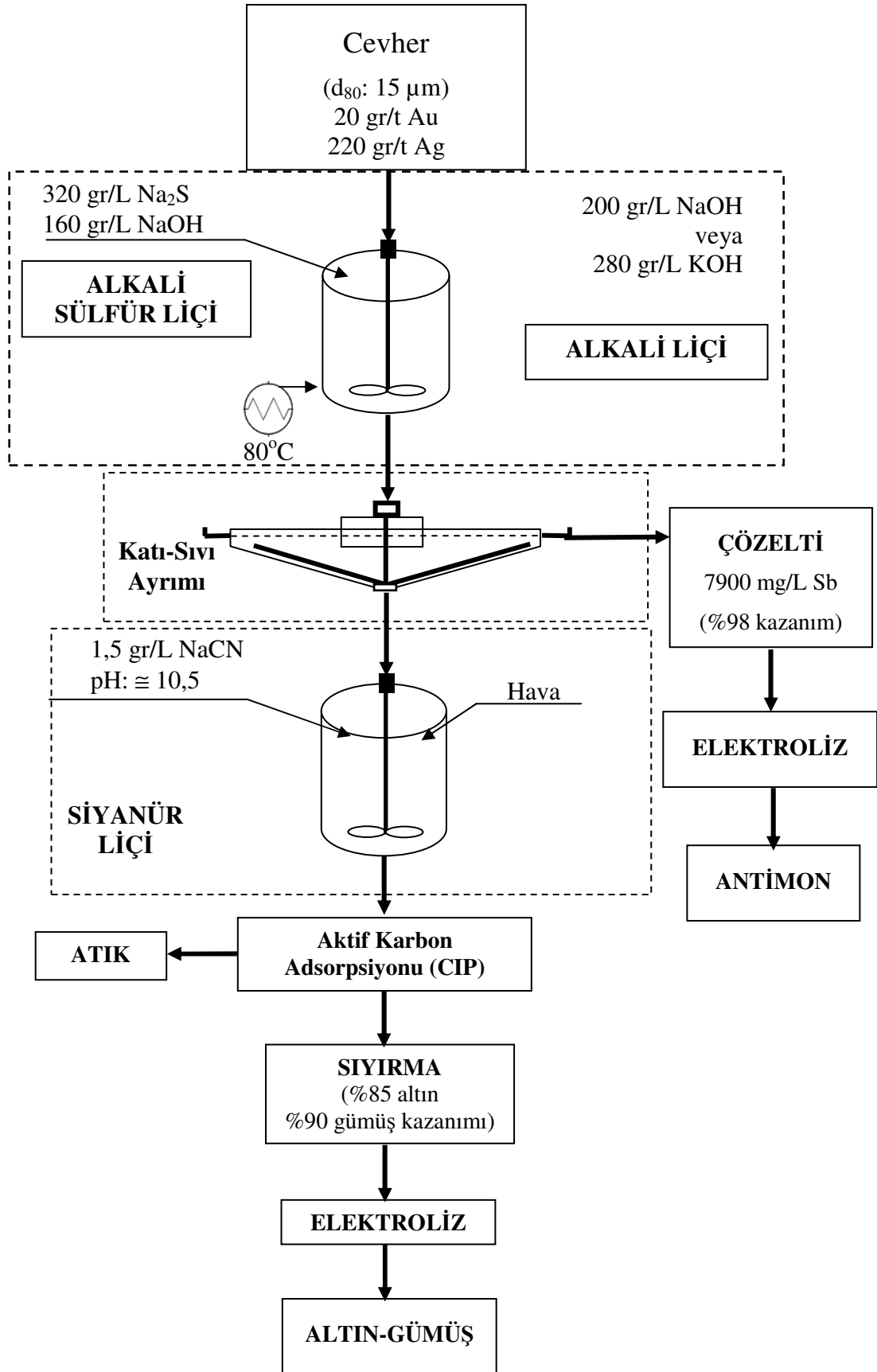
### 3.10. Alkali ve Alkali Sülfür Ön İşlemlerinin Değerlendirilmesi

En yüksek antimon çözünmesi alkali sülfür liçinde gerçekleşirken, KOH liçindeki antimon çözünmesi NaOH liçine göre daha yüksek değerde elde edilmiştir. Ön işlemler sonrasında siyanür liçi altın verimlerinde %33 ve gümüş verimlerinde ise %77 oranında artışlar gerçekleşmiştir. Ön işlem yapılmamış cevhere kıyasla, alkali sülfür ve alkali liçlerinden sonra siyanür liçlerinde yaklaşık %50-60 oranında siyanür tüketimi azalmıştır (Tablo 3.6).

Tablo 3.6. Alkali ve alkali sülfür liçlerinin karşılaştırılması ( $d_{80}$ : 15 $\mu$ m).

İşlem	Sb, %	NaCN liçi Au, %	NaCN liçi Ag, %	Verim artışı, %		NaCN, kg/ton
				Au	Ag	
Doğrudan Liç	-	49	13	-	-	9,1
4 mol/L Na <sub>2</sub> S+4 mol/L NaOH, 80°C)	95,1	82,6	90,2	33,6	77,2	3,2
NaOH (5 mol/L, 80°C)	70,1	82,2	80,6	33,2	67,2	4,7
KOH (5 mol/L, 80°C)	85,5	82,4	86,1	33,4	73,1	4,3

Alkali sülfür liçinde çözünen antimon çöktürme ya da elektrolizle birlikte kazanılabilmektedir. Liç çözeltilerinden sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) üretimi gerçekleştirilmektedir (Anderson vd., 2005). Alkali ve alkali sülfür liç proseslerinde çözünen arsenik çöktürmeyle birlikte çevreye zararsız kalsiyum arsenat bileşiğine dönüştürülmektedir (Delfini vd, 2003; Filippou vd., 2007). Geride çözeltide kalan sülfat, kalsiyum sülfat (CaSO<sub>4</sub>) ya da baryum sülfat (BaSO<sub>4</sub>) olarak çöktürülebilir (Bhakta vd., 1989). Ön işlemlerde antimonun çözünmesiyle birlikte, sonraki siyanür liç işleminde bu elementin olumsuz etkilerinin giderilmiş olması ve reaktif tüketiminin azaltılmasının yanı sıra, siyanür liç atıklarının bu elementi içermemesi, çevreye verilecek olan atıklarının daha az çevresel problem yaratacağı ön görülmektedir. Alkali ve alkali sülfür ön işlemleri sonrasında siyanür liçiyle altın ve gümüş kazanımı için uygulanabilecek işlemlerin genel bir akım şeması Şekil 3.61'de verilmektedir. Bu ön işlemlerin uygulanması, daha düşük siyanür tüketimleri ile birlikte hem altın hemde gümüşün yüksek verimle kazanılması bu proseslerin ekonomik açıdan avantajlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.61. Alkali ve alkali sülfür liçi sonrası siyanür liçi ile altın-gümüş ve antimon kazanımı akım şeması

Alkali sülfür ön işlemin uygulanması durumundaki maliyet analizi Tablo 3.7'de verilmektedir. Ön işlem sonrasında siyanür tüketimlerinin %50 oranında azalmasıyla, reaktif maliyetinde 1 ton cevher için 7,67 \$ tasarruf edilecektir. Ön işlem sonrası siyanür liçinde %82 Au ve %90 Ag verim artışlarıyla birlikte 1 ton cevher için toplam 649 \$ gelir farkı sağlanacaktır. Ön işlem reaktif maliyeti ise yaklaşık 204 \$/ton cevher olarak belirlenmiştir. Ancak, tesis geri dönüşüm çözeltisinin tekrar kullanımıyla bu değer daha da düşük olacaktır. Doğrudan siyanür liçinde 575 \$ gelir elde edilirken, alkali sülfür ön işlem sonrası siyanür liçinde ise 1032 \$ gelir elde edilebilecektir. Bu veriler göz önüne alındığında, ön işlem yapılmadığı duruma göre yaklaşık 457 \$ net gelir artışı elde edilebilir. Net kazancı belirlemek için ise, ön işlem tesis kurulum ve işletme maliyetlerini de değerlendirmek gerekecektir. Bununla birlikte, ön işlem çözeltilerinden elde edilecek antimon yada diğer ürünlerin (sodyum sülfat, jips) satışıyla da elde edilecek gelir miktarı artacaktır.

Tablo 3.7. Alkali sülfür ön işleminin maliyet analizi

<b>Gelirler</b>						
		<b>Doğrudan Liç</b>		<b>Alkali sülfür + NaCN liçi</b>		<b>Gelir Farkı, \$</b>
<b>Metal</b>	<b>Fiyatı, \$/gr</b>	<b>Kazanım Oranı, %</b>	<b>Kazanım tutarı, \$</b>	<b>Kazanım Oranı, %</b>	<b>Kazanım tutarı, \$</b>	
Au*	55,02	50	550,2	82	902,3	
Ag*	1,69	10	37,2	90	334,6	
<b>Toplam</b>	-	-	<b>587,4</b>	-	<b>1236,9</b>	<b>649,5</b>
<b>Giderler</b>						
		<b>Doğrudan Liç</b>		<b>Alkali sülfür + NaCN liçi</b>		<b>Gider Farkı, \$</b>
<b>Reaktif Cinsi</b>	<b>Fiyatı, \$/t</b>	<b>Tüketim miktarı, kg</b>	<b>Maliyet, \$</b>	<b>Tüketim miktarı, kg</b>	<b>Maliyet, \$</b>	
NaCN	1300	9,1	11,83	3,2	4,16	
Na <sub>2</sub> S	300	-	-	442**	132	
NaOH	300	-	-	228**	68	
<b>Toplam</b>	-	<b>9,1</b>	<b>11,83</b>	<b>673,2</b>	<b>204,16</b>	<b>192,3</b>
<b>Gelir-Gider Farkı</b>			<b>575,6</b>		<b>1032,7</b>	
<b>NET GELİR ARTIŞI</b>						<b>457</b>

\* Cevher tenörü: 20 gr/t Au ve 220 gr/t Ag

\*\* 2 mol/L konsantrasyon için

#### 4. SONUÇLAR

Antimonlu refrakter Akoluk (Ordu) cevherinden alkali ve alkali sülfür bozundurma ve sonrasında siyanür liçiyle altın ve gümüşün kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda, öncelikle detaylı mineralojik analizlerin yanında tanımlayıcı liç testleriyle cevherin yapısı araştırılmıştır. İnce öğütme, kavurma ve kurşun nitratin siyanür liğine etkisi araştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalar ışığında, alkali ve alkali sülfür ön işlemlerinin altın ve gümüş kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir.

Mineralojik analizlerde, siyanür liğinde düşük altın ve gümüş kazanımlarının, altının Pb-Sb-S mineralleri içerisinde kapanım olarak ve gümüşün ise çoğunlukla andorit minerali şeklinde bulunmalarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu minerallerin genel olarak siyanür liğinde çözünürlükleri düşük olduğundan Au ve Ag çözünmeden bu mineraller içerisinde kalmaktadır. Yapılan ön kazanım çalışmalarında, ince öğütme, kavurma ve kurşun nitrat ilaveli siyanür liç işlemlerinin beklenen ölçüde olumlu sonuçlar vermemesi cevherin refrakter karakterinin bir göstergesi olup, liç öncesinde uygun bir kimyasal ön işleminin uygulanması gerektiğini göstermektedir. Alkali ve alkali sülfür liçleri sonrasında ön işlem yapılmamış cevhere kıyasla ( $\leq\%49$  Au ve  $\leq\%24$  Ag), siyanür liçlerinde  $\%82$  Au ve  $\%90$  Ag kazanım verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, doğrudan siyanür liçlerine kıyasla  $\%50-60$  oranında siyanür tüketimleri azalmıştır.

Sonuç olarak, antimonlu refrakter altın ve gümüş içeren cevherler için alkali sülfür ve NaOH/KOH alkali ön işlemlerinin stibnit, zinkenit ve andorit gibi antimonlu minerallerin bozundurulmasında etkili oldukları görülmektedir. Ülkemizde gelişen altın madenciliğinde, mevcut ve yeni aramalarla birlikte ortaya çıkarılacak olan özellikle antimonlu refrakter altın ve gümüş cevherlerinin değerlendirilmesinde, alkali ve alkali sülfür liçlerinin uygulanmasıyla ekonomik altın ve gümüş kazanımlarının elde edilebileceği ön görülmektedir.

## 5. ÖNERİLER

Alkali ve alkali sülfür liçleri sonrasında yüksek Au ve Ag verimleri elde edilmesine rağmen, cevherdeki altın ve gümüşün tamamı kazanılamamıştır. Bunun olası nedenlerini araştırmak amacıyla hem bozundurma hemde siyanür liçleri sonrasında katı numunelerden mikro analitik teknikler kullanılarak detaylı mineralojik analizlerinin yapılması gerekmektedir.

Karıştırmalı değirmende ince öğütme sonrasında sınırlı da olsa Au ve Ag verim artışı gözlenmesine bağlı olarak, bu ön işlemin diğer alkali ya da alkali sülfür liçleriyle birlikte uygulanmasıyla bu proseslerin olumlu etkileri birlikte kullanılarak daha yüksek Au ve Ag verimleri elde edilebilecektir.

Piritik yapıyı bozundurmak amacıyla yapılan kavurma işlemi sonrasındaki siyanür liçinde düşük metal kazanımları elde edilmesinin nedeni cevherdeki antimon minerallerinin varlığıdır. Kavurma sonrasında siyanür liçinde altın ve gümüş çözünmesini olumsuz etkileyen bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla, kavurma sonrası katı numunenin sıcak su yada alkali ortamda yıkanarak temizlenmesi gerekmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Achmovičová, M., Balaž, P., Bastl, Z. ve Sánchez, M., 1999. Characterization of the solid residue of enargite  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  after alkaline leaching, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 33, 7-14.
- Ackerman, J.B., Anderson, C.G., Nordwick, S.N. ve Krys, L.E., 1993. Hydrometallurgy at the Sunshine mine metallurgical complex, In: Hiskey, J.B., Warren, G.W. (Eds.), Hydrometallurgy Fundamentals. Technology and Innovations, Salt Lake City, Utah, 447-497.
- Afenya, P.M., 1991. Treatment of carbonaceous refractory gold ores, Minerals Engineering, 4,7-11, 1043-1055.
- Afidenyo, J.K., 2008. Microbial pre-treatment of double refractory gold ores, MSc. Thesis, Queen's University, Ontario, Canada.
- Akçay, M., Özkan, H.M., Moon, C.J. ve Spiro, B., 2006. Geology, mineralogy and geochemistry of the gold-bearing stibnite and cinnabar deposits in the Emirli and Halıköy areas (Ödemiş, İzmir), Ore Geology Reviews, 29, 19-51.
- Akçıl, A., Wu, X.Q. ve Aksay, E.K., 2009. Coal-gold agglomeration: an alternative separation process in gold recovery, Separation & Purification Reviews, 38,2, 173-201.
- Akçıl, A. ve Çiftçi, H., 2006. Metal kazanımında bakteriyel liç mekanizmaları, Madencilik, 45,4, 19-27.
- Akçıl, A., Çiftçi, H. ve Öztürk, T., 2007. Altın kazanımında tiyosülfat liçi uygulaması, Madencilik, 46,4, 31-45.
- Al-Harashsh, M. ve Kingman, S.W., 2004. Microwave-assisted leaching-a review, Hydrometallurgy, 73, 189-203.
- Alp, İ., Celep, O., Deveci, H. ve Vıçıl, M., 2008. Recovery of gold from a free-milling ore by centrifugal gravity separator, Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering, 32, 67-71.
- Amankwah, R. K. ve Yen, W.T., 2006. Effect of carbonaceous characteristics on biodegradation and preg-robbing behavior, Proceedings of 23rd Meeting of International Mineral Processing Conference, Turkey, 2, 1298-1302.
- Amankwah, R.K. ve Pickles, C.A., 2009. Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate, Minerals Engineering, 22, 1095-1101.
- Amankwah, R.K., Yen, W.T. ve Ramsay, J.A., 2005. A two stage bacterial pre-treatment process for double refractory gold ores, Minerals Engineering, 18, 103-108.

- AMD, 2011. Altın madencileri derneği, <http://www.altinmadencileri.org.tr>. 09.02.2011.
- Anderson, C.G. ve Krys, L.E., 1993. Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate, In: Hiskey, J.B., Warren, G.W. (Eds.), *Hydrometallurgy Fundamentals. Technology and Innovations*, Salt Lake City, Utah, 341-363.
- Anderson, C.G., 2001. Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes, JOM, 53,1, 18-20.
- Anderson, C.G., 2003a. Alkaline sulfide recovery of gold utilizing nitrogen species catalyzed pressure leaching, In: Young, C.A., et al. (Ed.), *Hydrometallurgy 2003-Fifth International Conference*, TMS, Warrendale, 75-87.
- Anderson, C.G., 2003b. Industrial alkaline sulfide hydrometallurgical treatment of mercury bearing antimony ores and concentrates, *EPD Congress 2003*, (Edited by M.E.Schlesinger), TMS-The Minerals, Metals and Materials Society, 219-225.
- Anderson, C.G., Dahlgren, E., Miranda, P. ve Stacey, D., 2005. Fundamentals and application of alkaline sulfide leaching and recovery of gold, *CIM Gold Symposium*, Calgary, Alberta.
- Andrews, L., 2007. The use of electron microbeam techniques in metallurgical analysis, SAIMM, 107, 79-82.
- Anon, 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, Naoto Takeno.
- Arslan, F. ve DUBY, P.F., 1997. Electro-oxidation of gold-bearing sulfide concentrate, Minerals and Metallurgical Processing, 20, 1, 10-14.
- Arslan, F. ve DUBY, P.F., 2003. Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solution, Hydrometallurgy, 46, 157-169.
- Arslan, F. ve Sayiner, B., 2008. Extraction of gold and silver from Turkish gold ore by ammoniacal thiosulphate leaching, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 29, 68-82.
- Arslan, F., Yüce, A.E., Acarkan, N., Dinçer, H. ve Önal, G., 2005. Türkiye'deki Çeşitli Cevherlerden Değerli Metallerin Kazanılması, Uluslararası Değerli Taşlar ve Metaller Sempozyumu, Nisan, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 89-104.
- Aslaner, G. ve Ottemann, J., 1972. Toktamış zinkenit damarları içinde bulunan nabit altın zuhuru, MTA Dergisi, 78, 78-81.
- ASTM, 2008. Standart test method for determination of gold in cyanide solutions by atomic adsorption spectrometry, ASTM International, No: E 1600-07, US.

- Awe, S.A. ve Sandström, Å., 2010. Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution, Minerals Engineering, 23, 1227-1236.
- Awe, S.A., 2008. Selective removal of impurity elements from Mauriliden Vastra complex sulphides flotation concentrate, MSc. Thesis, Lulea Universitesi, Lulea.
- Awe, S.A., Samuelsson, C. ve Sandström, Å., 2010. Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media, Hydrometallurgy, 103,1-4, 167-172.
- Aylmore, M.D., 2005. Alternative lixivants to cyanide for leaching gol ore, In: *Developments in Mineral Processing*, Elsevier, M.D. Adams, ed., Amsterdam, 501-541.
- Aylmore, M.G. ve Muir, D.M., 2001. Thiosulfate leaching of gold—a review, Minerals Engineering, 14,2, 135-174.
- Aylmore, M.G., 2001. Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching, Minerals Engineering, 14,6, 615-637.
- Baláž, P. ve Achimovičová, M., 2006. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite, Int. J. Miner. Process., 81,1, 44-50.
- Baláž, P. ve Achimovičová, M., 2006. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite, Int. J. Miner. Process., 81,1, 44-50.
- Baláž, P., 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 278 s.
- Baláž, P., 2003. Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Miner. Process., 72, 341-354.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Ficeriová, J., Kammel, R. ve Sepelak, V., 1998. Leaching of antimony and mercury from mechanically activated tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , Hydrometallurgy, 47,2-3, 297-307.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Sánchez, M. ve Kammel, R., 1999. Attrition grinding and leaching of enargite concentrate. Metall, 53, 53–56.
- Baláž, P., Achmovičová, M., Bastl, Z., Ohtani, T. ve Sánchez, M., 2000. Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate, Hydrometallurgy, 54,2-3, 205-216.
- Baláž, P., Dutkova, E. ve Gock, E., 2010. Mechanochemistry in technology: challenges for developments in minerals processing, *Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim 2010, Nevşehir, Bildiriler Kitabı*: 511-523.



- Baláž, P., Ficeriová, J. ve Leon, C.V., 2003. Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate, Hydrometallurgy, 70, 113–119.
- Baláž, P., Sekula, F., Jakabsky, S. ve Kammel, R., 1995. Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite, Minerals Engineering, 8,11, 1299-1308.
- Barnes, D.E., Wright, P.J., Graham, S.M. ve Jones-Watson, E.A., 2000. Techniques for the determination of cyanide in a process environment: A review, The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 24,2, 183-195.
- Bayburtoğlu, B. ve Türkmen, H., 1991. Akoluk (Ulubey-Ordu) altın cevherleşmesi jeolojisi ve jeokimya ön değerlendirme raporu, M.T.A., Rapor no. 9303, Ankara, 60s.
- Beattie, M.J.V. ve Ismay, A., 1990. Applying the redox process to arsenical concentrates, Journal of Metals, January, 31-35.
- Bhakta, P.N.H., Langhans, J.W. ve Lei, K.P.V., 1989. Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite ores, Bureau of Mines, Report of Investigations 9258.
- Bhakta, P.N.H. ve Lei, K.P.V., 1993. Alkaline oxidative pretreatment of a low grade sulfidic gold ore, In: Hiskey, J.B., Warren, G.W. (Eds.), Hydrometallurgy Fundamentals. Technology and Innovations, Salt Lake City, Utah, 91-95.
- Bhappu, R.B., 1990. Hydrometallurgical processing of precious metal ores, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 6, 67-80.
- Blaber, M.G., Ford, M.J. ve Cortie, M.B., 2010. The Physics and Optical Properties of Gold, Gold-Science and Applications, In C. Corti ve R. Holliday (ed.), CRC Pres, NewYork.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, FEMS Microbiology Reviews, 20, 591-604.
- Brierley, J.A. ve Brierley, C.L., 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 59, 233-239.
- Browner, R.E. ve Lee, K.H., 1998. Effect of pyrrhotite reactivity on cyanidation of pyrrhotite produced by pyrolysis of a sulphide ore, Minerals Engineering, 11,9, 813-820.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., De Villiers, J.P.R., Gilles LaFlamme, J.H. ve Buseck, P.R., 1989. The nature of invisible gold in arsenopyrite, The Canadian Mineralogist, 27, 353-362.
- Celep, O., Alp, İ., Devenci, H. ve Yılmaz, T., 2005. Characterisation of refractory behaviour of Kaletaş (Turkey) gold ore by ultrafine grinding and diagnostic leaching, 5<sup>th</sup> Int. Conf. of Modern Management of Mine Producing, Geology and Env. Protection-SGEM, Bulgaristan, Bildiriler Kitabı: 169-176.

- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M. ve Yılmaz, T., 2006a. Knelson santrifüj gravite ayırıcısıyla Mastra (Gümüşhane) cevherinden altın kazanımı, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi, 19,2, 175-182.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M. ve Yılmaz, T., 2006b. The investigation of gold and silver recovery from Akoluk (Ordu-Turkey) ore, 6<sup>th</sup> Int. Conf. of Modern Management of Mine Producing, Geology and Env. Protection-SGEM, Bulgaristan, Bildiriler Kitabı: 251-258.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Çelik, Y., Vıçıl, M. ve Duran, C., 2006c. Ordu-Akoluk cevherinden gravite ile altın ve gümüş kazanımı, Doğu Karadeniz Bölgesi Maden Kaynaklarının Değ. Sempozyumu, Trabzon, Bildiriler Kitabı: 313-317.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2008. Application of diagnostic leaching technique for refractory gold ores, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16, 77-87.
- Celep, O., Görgeç, D., Deveci, H., Alp, İ. ve Duran, C., 2008. Gold recovery from Kaletaş (Turkey) ore by thiosuphate leaching, The XI International Mineral Processing Symposium, Ekim, Antalya, Bildiriler Kitabı: 457-462.
- Celep, O., Alp İ., Deveci H. ve Vıçıl M., 2009. Characterization of refractory behaviour of a complex gold/silver ore by diagnostic leaching, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 707-713.
- Celep, O., Alp, İ. ve Türk, T., 2009. İnce öğütme teknolojisinde karıştırmalı ortam değirmenleri ve cevher hazırlamadaki uygulamaları, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi, 21,2, 61-73.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010a. Concentration of gold and silver from the antimonial refractory Akoluk (Turkey) ore by flotation, The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 729-734.
- Celep, O., Alp, İ., 2010b. Refrakter Akoluk Au-Ag cevherinin karıştırmalı değirmen ile ince öğütülmesi, Madencilik, 49,2, 41-52.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010c. Effect of lead nitrate on cyanidation of antimonial refractory gold and silver ores, 10<sup>th</sup> Int. Conf. of Modern Management of Mine Producing, Geology and Env. Protection-SGEM, Bulgaristan, Bildiriler Kitabı: 639-644.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010d. The application of roasting pretreatment for antimonial refractory gold and silver ores, XXIV Inter. Mineral Processing Congress, September 2010, Avustralya, Bildiriler Kitabı: 1505-1510.
- Celep, O., Yazıcı, E.Y., Bölük, D., Deveci, H. ve Alp, İ., 2010e. Evaluation of preg-robbing potential of refractory gold ores, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 673-679.

- Celep, O., Aslan, N., Alp, İ. ve Taşdemir, G., 2011. Optimization of some parameters of stirred mill for ultra-fine grinding of refractory Au/Ag ores, Powder Technology, 208, 121-127.
- Chatterjee, K.K., 2007. Uses of Metals and Metallic Minerals, New Age International Publishers, New Delhi, 333 s.
- Chen, T.T., Cabri, L.J. ve Dutrizac, J.E., 2002. Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues, JOM, 54,12, 20-22.
- Chryssoulis, S., Dunne, R. ve Coetzee, A., 2004. Diagnostic microbeam technology in gold ore processing, JOM, 56,7, 53-57.
- Chryssoulis, S.L. ve McMullen, J., 2005. Mineralogical investigation of gold ores, *Advances in Gold Ore Processing, Developments in Mineral Processing*, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 21-71.
- Cook, N.J. ve Chryssoulis, S.L., 1990. Concentrations of 'invisible' gold in common sulfides. The Canadian Mineralogist, 28,1, 1-16.
- Corrans, I.J. ve Angove, J.E., 1991. Ultra fine milling for the recovery of refractory gold, Minerals Engineering, 4,11, 763-776.
- Corti, C. ve Holliday, R., 2010. Miscellaneous Uses of Gold, *Gold-Science and Applications*, In C. Corti ve R. Holliday (ed.), CRC Pres, New York, 399-407.
- Costa, M.C., 1997. Hydrometallurgy of gold, new perspectives and treatment of refractory sulphide ores, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 63, 63-72.
- Curreli, L., Garbarino, C., Ghiani, M. ve Orrù, G., 2009. Arsenic leaching from a gold bearing enargite flotation concentrate, Hydrometallurgy, 96,3, 258-263.
- Curreli, L., Lois, G., Peretti, R., Rossi, G., Troiso, P. ve Zucca, A., 1997. Gold recovery enhancement from complex sulphide ores through combined bioleaching and cyanidation, Minerals Engineering, 10,6, 567-576.
- Çelik, H., İpekoğlu, Ü. ve Mordoğan, H., 1998. Bazı ağır metallerin alkali siyanür çözeltilerindeki davranışı. Madencilik, 37,1, 35-46.
- Çevikmen, Y.B., Akar, A ve Arslan, F., 1996. Extraction of low grade gold using thiourea, In: *Changing Scopes in Mineral Processing*, (Kemal, Arslan, Akar ve Canbazoglu, -eds.), Balkema, Rotterdam, *Bildiriler Kitabı*: 553-557.
- Çiftçi, H. ve Akçıl, A., 2009a. Refrakter altın cevherlerine uygulanan ön işlemler, Madencilik, 48,1, 17-30.
- Çiftçi, H. ve Akçıl, A., 2009b. Altın madenciliğinde biyooksidasyon uygulamaları ve gelişmeler, Madencilik, 48,2, 3-10.

- Çiftçi, H. ve Akçıl, A., 2010. Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate, Hydrometallurgy, 104, 142–149.
- Çiftçi, E., 2000. Mineralogy, paragenetic sequence, geochemistry and genesis of the gold and silver bearing upper cretaceous mineral deposits, Northeastern Turkey, PhD Thesis, University of Missouri-Rolla, Faculty of the Graduate School, Geology and Geophysics, 278 s.
- Davey, G., 2010. Ultrafine grinding applications using Metso Stirred mills in precious metal processing, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 79-84.
- Davey, G., 2006. Fine grinding applications using Metso Vertimill grinding mill and the Metso Stirred Media Detritor (SMD) in gold processing, 38<sup>th</sup> Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa-Canada, 251-261.
- Delfini, M., Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P. ve Piga, L., 2003. Arsenic leaching by Na<sub>2</sub>S to decontaminate tailings coming from colemanite processing, Minerals Engineering, 16, 45-50.
- Demopoulos, G.P. ve Pagangelakis, V.G., 1989. Recent advances in refractory gold processing, CIM Bulletin, 82,931, 85-91.
- Deng, T. ve Liao, M., 2002. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach, Hydrometallurgy, 63, 249-255.
- Deng, T., 1992. Chemical oxidation of iron sulphide minerals for metals recovery, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 10, 325-345.
- Deng, T., 1995. Aqueous pressure oxidation of minerals-A salient development in hydrometallurgy, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 12, 185-222.
- Deschênes, G., Rousseau, M., Tardif, J. ve Prud'homme, P.J.H., 1998. Effect of the composition of some sulphide minerals on cyanidation and use of lead nitrate and oxygen to alleviate their impact, Hydrometallurgy, 50, 205-221.
- Deschênes, G., Lastra, R., Brown, J.R., Jin, S., May, O. ve Ghali, E., 2000. Effect of lead nitrate on cyanidation of gold ores: progress on the study of the mechanisms, Minerals Engineering, 13,12, 1263-1279.
- Deschênes, G., Hall, D. ve Fulton, M., 2003a. Cyanidation of a pyrrhotite-bearing gold ore, EJMPEP, 3,3, 353-361.
- Deschênes, G., Lacasse, S. ve Fulton, M., 2003b. Improvement of cyanidation practice at Goldcorp Red Lake Mine, Mineral Engineering, 16, 503-509.

- Deschênes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M. ve Atkin, A., 2005. Investigation on the cyanide leaching optimization for the treatment of KCGM gold flotation concentrate-phase1, Minerals Engineering, 18, 832-838.
- Deschênes, G., 2005. Advances in cyanidation of gold, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 371-403.
- Deschênes, G., Xia, C., Fulton, M., Cabri, L.J. ve Price, J., 2009. Evaluation of leaching parameters for a refractory gold ore containing aurostibite and antimony minerals: Part I-Central zone, Minerals Engineering, 22, 799-808.
- Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., 2004. Karıştırmalı bilyalı değirmenler, Madencilik, 43,4, 3-15.
- Diñer, 1997. Gümüşköy artıklarının değerlendirilmesi ve tesis gümüş kazanma veriminin artırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- DPT, 2001. VIII. Kalkınma Planı, Madencilik Ö.İ.K. Raporu-Metal madenler alt komisyonu-değerli metaller çalışma grubu raporu, Ankara.
- Dunn, J.G., Ibrado, A.S. ve Graham, J., 1995. Pyrolysis of arsenopyrite for gold recovery by cyanidation, Minerals Engineering, 8, 4-5, 459-471.
- Dunn, J.G. ve Chamberlain, A.C., 1997. The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation, Minerals Engineering, 10,9, 919-928.
- Ebdon, L., Evans, E.H. ve Hill, S.J., 1998. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, Wiley, 2. edition, Newyork, US.
- Ellis, S., 2003. Ultra fine grinding-a practical alternative to oxidative treatment of refractory gold ores, 8<sup>th</sup> Australian Mill Operators Conference, Avustralya, Bildiriler Kitabı.
- Erler, A., 1993. Altın ve Türkiye, Metalurji Dergisi, 87, 27-32.
- Espiell, F., Roca, A., Cruells, M. ve Nunez, C., 1986. Gold and silver recovery by cyanidation of arsenopyrite ore, Hydrometallurgy, 16, 141-151.
- Fairley, L.M., 1998. A survey of conventional and novel processes for the treatment of refractory gold, MSc Thesis, British Columbia Üniversitesi, Vancouver, Kanada.
- Ficeriová, J., Baláž, P. ve Boldizarova, E., 2005a. Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from a complex sulphide concentrate, Int. J. Miner. Process., 76, 260-265.
- Ficeriová, J., Baláž, P. ve Villachica, C.V., 2005b. Thiosulphate leaching of silver, gold and bismuth from complex sulfide concentrate, Hydrometallurgy, 77, 35-39.

- Ficeriová, J., Baláž, P., Boldizarova, E. ve Stanislav, J., 2002. Thiosulphate leaching of gold from a mechanically activated Cu-Pb-Zn concentrate, Hydrometallurgy, 67, 37-43.
- Filippou, D., St-Germain, P. ve Grammatikopoulos, T., 2007. Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 28,4, 247-298.
- Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of precious metals recovery, Hydrometallurgy, 30, 127-162.
- Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G. ve Wells, J.A., 2003. Recent advances in the development of an alternative to the cyanidation process: Thiosulfate leaching and resin in pulp, Minerals & Metallurgical Processing, 20,1, 2003.
- Gao, M. ve Holmes, R., 2008. Developments in fine and ultrafine grinding technologies for the minerals industry.  
[http://www.iom3.org/divisions/mining\\_technology/fine.pdf](http://www.iom3.org/divisions/mining_technology/fine.pdf). 12 Kasım 2008.
- Gao, M., Holmes, R. ve Pease, J., 2006. The latest developments in fine and ultrafine grinding technologies, XXIII International Mineral Processing Congress, İstanbul, 30-37.
- Gasparri, C., 1984. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction, CIM Bulletin, 77,866, 99-110.
- Gasparri, C., 1993. Gold and Other Precious Metals, Springer-Verlag, NewYork, 336 s.
- Godocikova, E., Baláž, P. ve Boldizarova, E., 2002a. Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide, Hydrometallurgy, 65, 83-93.
- Godocikova, E., Baláž, P., Bastl, Z. ve Brabec, L., 2002b. Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides, Applied Surface Science, 200, 36-47.
- Goodall, W.R. ve Scales, P.J., 2007. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy, Minerals Engineering, 20,5, 506-517.
- Goodall, W.R., Leatham, J.D. ve Scales, P.J., 2005a. A new method for determination of preg-robbing in gold ores, Minerals Engineering, 18, 1135-1141.
- Goodall, W.R., Scales, P.J. ve Butcher, A.R., 2005b. The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in complex ores, Minerals Engineering, 18, 877-886.

- Goodall, W.R., Scales, P.J. ve Ryan, C.G., 2005b. Applications of PIXE and diagnostic leaching in the characterisation of complex gold ores, Minerals Engineering, 18, 1010-1019.
- Goodall, W.R., 2008. Characterisation of mineralogy and gold deportment for complex tailings deposits using QEMSCAN, Minerals Engineering, 21, 518-523.
- Gos, S. ve Rubo, A., 2005. The relevance of alternative lixivants with regard to technical aspects, work safety and enviromental safety. <http://technology.infomine.com/enviromine/publicat/cyanide.pdf>.
- Gönen, N., 2003. Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions, Hydrometallurgy, 69, 169-176.
- Greenberg, A.E., Trussell, R.R. ve Lenore, S.C., 1985. Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, Sixteenth Edition, American Public Health Association, Washington.
- Greenwood, N. ve Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK., 1600 s.
- Grosse, A.C., Dicoski, G.W., Shaw, M.J. ve Haddad, P.R., 2003. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review), Hydrometallurgy, 69, 1-3, 1-21.
- Gudyanga, F.P., Mahlangu, T., Roman, R.J., Mungoshi, J. ve Mbeve, K., 1999. An acidic pressure oxidation pre-treatment of refractory gold concentrates from the Kwekwe roasting plant-Zimbabwe, Mineral Engineering, 12,8, 863-875.
- Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume II, CRC Pres,Boston, 257 s.
- Guo, H., Deschênes, G., Pratt, A., Fultan, M. ve Lastra, R., 2004. Leaching kinetics and mechanisms of surface reactions during cyanidation of gold in the presence of pyrite or stibnite, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, Preprint 04-73.
- Habashi, F., 1967. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution, Montano College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana, April Bulletin, 59.
- Habashi, F., 1999, A Textbook of Hydrometallurgy, Metallurgie Extractive Quebec Publications, Kanada, 739 s.
- Hammerschmidt, J., Güntner, J. ve Kerstiens, B., 2005. Roasting of gold ore in the circulating fluidizer-bed technology, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 433-456.
- Haque, K.E., 1992. The role of oxygen in cyanide leaching of gold ore, CIM Bulletin, 85, 963, 31-38.

- Haque, K.E., 1999. Microwave energy for mineral treatment processes- a brief review, Int. J. Miner. Process., 57, 1-24.
- Harris, D.C., 1990. The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries, Mineral Deposita, 25, 3-7.
- Henley, K J., Clarke, N. C. ve Sauter, P., 2000. Evaluation of a diagnostic leaching technique for gold in native gold and gold+silver tellurides, Minerals Engineering, 14,1, 1-12.
- Henley, K.J., 1975. Gold-ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment, Minerals Science Engineering, 7,4, 289-310.
- Hilson, G. ve Monhemius, A.J., 2006. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?, Journal of Cleaner Production, 14, 1158-1167.
- Hiskey, J.B. ve Atluri, V.P., 1988. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 4, 95-134.
- Hiskey, J.B. ve Sanchez, V.M., 1995. Alkaline pressure oxidation of a gold-bearing arsenopyrite concentrate, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 14, 1-4, 61-74.
- Hourn, M., Rohner, P., Bartsch, P ve Ngoviky, K., 2008. Benefits of using the albion process for a North Queensland Project. [http:// www.cyplus.com.](http://www.cyplus.com), 08 Aralık 2009.
- Huang, L. ve Mejiab, N., 2005. Characterizing gravity recoverable pgms and gold in grinding circuit, Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, 29, 587-596.
- Iglesias, N. ve Carranza, F., 1994. Refractory gold-bearing ore: a review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques, Hydrometallurgy, 34, 383-395.
- Jankovic, A., 2003. Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills, Minerals Engineering, 16, 337-345.
- Jeffrey, M.I. ve Anderson, C.G., 2003. A fundamental study of the alkaline sulfide leaching of gold, EJMPEP, 3,3, 336-343.
- Jin, Z., 1991. A fundamental investigation of the behaviour of arsenopyrite during autoclave oxidation of refractory gold ores, PhD Thesis, University of Idaho, USA.
- Jones, K.W., Berry, W.J., Borsay, D.J., Cline, H.T., Conner, W.C. ve Fullmer, C.S., 1997. Applications of synchrotron radiation-induced X-ray emission (SRIXE), X-ray Spectrometry, 26,6, 350-358.



- Kelly, T.D. ve Matos, G., 2010. Historical statistics for mineral and material commodities in the U.S., Geological Survey Data Series 140, Supersedes Open-File 01-006.
- Kırkoğlu, M.S., 1990. Epitermal altın yataklarının oluşumu ve özellikleri, Madencilik, 29,1, 41-50.
- Kingman, S.W. ve Rowson, N.A.1998. Microwave treatment of minerals-a review, Minerals Engineering, 11,11, 1081-1087.
- Knelson, B. ve Jones, R., 1993. A new generation of Knelson Concentrators a totally secure system goes on line, Mineral Engineering, 7, 201-207.
- Komnitsas, C. ve Pooley, F.D., 1989. Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores, Minerals Engineering, 2,4, 449-457.
- Kuzugüdenli, Ö. ve Kantar, Ç., 1999. Alternates to gold recovery by cyanide leaching, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 15,1-2, 119-127.
- Kwade, A., 1999. Wet comminution in stirred media mills–research and its practical application, Powder Technology, 105, 14-20.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of gold extraction from ores, Mineral Engineering, 7,10, 1213-1241.
- Laplante, A. ve Gray, S., 2005, Advances in gravity gold technology, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 280-309.
- Lehman, M.N., O’Leary, S. ve Dunn, J.G., 2000. An evaluation of pretreatments to increase gold recovery from refractory ore containing arsenopyrite and pyrrhotite, Minerals Engineering, 13,1, 1-18.
- Li, J. ve Miller, J.D., 2002. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant, Hydrometallurgy, 63, 215-223.
- Lichter, J. ve Davey, G., 2006. Selection and sizing of ultrafine and stirred grinding mills, Advances in Comminution, Kawatra S. (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- Ling, P., 1994. A kinetic study of gold ore by cyanidation, MSc, Thesis, Toronto Üniversitesi, Kanada.
- Linge, H.G. ve Welham, N.J., 1991. Gold recovery from a refractory arsenopyrite (FeAsS) concentrate by in-situ slurry oxidation, Minerals Engineering, 10,6, 551-566.
- Lorenzen, L. ve Tumilty, J.A., 1992. Diagnostic leaching as an analytical tool for evaluating the effect of reagents on the performance of a gold plant, Minerals Engineering, 5,3, 503-512.

- Lorenzen, L. ve Van Deventer, S. J., 1993. The identification of refractoriness in gold ores by the selective destruction of minerals, Minerals Engineering, 5,3, 1013-1023.
- Lorenzen, L., 1995. Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment, Minerals Engineering, 8,3, 247-256.
- Masuda, H., Higashitani, K. ve Yoshida, H., 2006. Powder technology handbook, CRC, Taylor&Francis Group, Third Edition, Newyork, US.
- M.T.A., 1993. Türkiye altın gümüş envanteri, M.T.A. Yayınları, No: 198, Ankara.
- M.T.A., 2010. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. <http://www.mta.gov.tr>, 18 Aralık 2010.
- Mao, A., Qiu, G., Deng, Z., Shi, X., Xu, J. ve Wang, D., 1997. One-step leaching of some refractory gold concentrate containing arsenic and theory analysis, J. Centr. Uni. Technol. China, 4,2, 92-95.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, SME, Colorado, 651 s.
- McMullen, J. ve Thomas, K.G., 2002. Gold roasting, autoclaving or bio-oxidation process selection based on bench-scale and pilot plant test work and costs, Mineral Processing Plant Design, Practice and Control Proceedings (SME), Colorado, 1250 s.
- Meng, Y., Wu, M., Su, S. ve Wang, L., 2003. Intensified alkaline leaching pretreatment of refractory gold concentrates at common temperature and pressure, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 13,2, 426-430.
- Meador, N., 2010. Gold supply and demand, Gold-Science and Applications, In C. Corti ve R. Holliday (ed.), CRC Pres, NewYork, 1-13.
- Millard, M., 2005. Treatment of antimonial gold ore, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 985-991.
- Miller, J.D., Wan, R.Y., ve Diaz, X., 2005. Preg-robbing gold ores, Advances in Gold Ore Processing, Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 937-971.
- Miller, P. ve Brown, A., 2005. Bacterial oxidation of refractory gold concentrates, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 371-403.
- Molleman, E. ve Dreisinger, D., 2002. The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching, Hydrometallurgy, 66, 1-21.
- Mudder, T.I. ve Botz, M.M., 2004. Cyanide and society: a critical review, EJMPEP, 4,1, 62-74.

- Muir, D.M. ve Aylmore, M.D., 2005. Thiosulphate as an alternative lixivants to cyanide for leaching gol ore, In: *Developments in Mineral Processing*, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 541-562.
- Muir, D.M. ve Aylmore, M.G., 2004. Thiosulphate as an Alternative to Cyanide for Gold Processing—issues and impediments, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 113, 1-11.
- Mulak, W., Baláž, P. ve Chojnacka, M., 2002. Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation, *International Journal of Mineral Processing*, 66, 233-240.
- Nanthakumar, B., Pickles, C.A. ve Kelebek, S., 2007. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore, *Minerals Engineering*, 20, 1109-1119.
- Newbury, D.E., 1986. *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York.
- Nordwick, S., 2003. Alkaline sulphide treatment of mercury, EPD Congress 2003, (Edited by M.E.Schlesinger), TMS-The Minerals, Metals and Materials Society, 219-225.
- Oygür, V. ve Zambak, C., 2005. Altın madenciliğinin Türk ekonomisine katkısı, *Uluslararası Değerli Taşlar ve Metaller Sempozyumu*, Nisan, İstanbul, Bildiri Kitabı: 1-18.
- Oygür, V., 1995. Türkiye'nin Altın Potansiyeli, In *Türkiye'de Altın Madenciliği*, (Önal, G., Yüce, A.E., Karahan, S., eds.), Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 180 s.
- Oygür, V., 1996. Dünya altın madenciliği ve Türkiye'nin altın potansiyeli, *Jeoloji Mühendisleri Dergisi*, 49, 55-62.
- Örgül, S., 1999. *Gold Extraction from Kaymaz Gold Ore by Thiourea Leaching*, Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü., Ankara.
- Örgül, S., ve Atalay, Ü., 2002. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore, *Hydrometallurgy*, 67, 71-77.
- Paktunç, D., 1996. Yerbilimlerinde mikroanalitik yöntemler, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 46, 41-49.
- Paktunç, D., Kingston, D. ve Pratt, A., 2006. Distribution of gold in pyrite and in products of its transformation resulting from roasting of refractory gold ore, *The Canadian Mineralogist*, 44, 213-227.
- Palmer, C.M. ve Johnson, G.D., 2005. The activox process: growing significance in the nickel industry, *Journal of Metals*, July, 40-47.

- Pangum, L.S. ve Browner, R.E., 1996. Pressure chloride leaching of a refractory gold ore, Minerals Engineering, 9,5, 547-556.
- Parry, J., Klein, B. ve Lin, D., 2006. Comparison of ultrafine grinding technologies, XXIII International Mineral Processing Congress, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 177-183.
- Patchejieff, B., Gaidarjiev, St. ve Lazarov, D., 1994. Opportunities for fine gold recovery from a copper flotation circuit using a Knelson Concentrator, Minerals Engineering, 7,2-3, 405-409.
- Paterson, C.J., 1990. Ore deposits of gold and silver, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 6, 43-66.
- Perry, R., Browner, R.E., Dunne, R. ve Stoitis, N., 1999. Low pH cyanidation of gold, Minerals Engineering, 12,12, 1431-1440.
- Petruk, W., 1989, Recent progress in mineralogical investigations related to gold recovery, Minerals Engineering, 32, 37-39.
- Petruk, W., 2000. Applied Mineralogy in the Mining Industry, Elsevier, Amsterdam, 268 s.
- Pickles, C.A., 2009. Microwaves in extractive metallurgy: Part 2-A review of applications, Minerals Engineering, 22, 1112-1118.
- Pownceby, M.I., MacRae, C.M. ve Wilson, N.C., 2007. Mineral characterisation by EPMA mapping, Minerals Engineering, 20, 444-451.
- Prasad, M.S., Mensah-Biney, R. ve Pizarro, R.S., 1991. Modern trends in gold processing-overview, Minerals Engineering, 4,12, 1257-1277.
- Pratt, A. ve Duke, N., 2003. Characterizing the distribution of gold in pyritic sulfide ore, JOM, 55,4, 51-54.
- Pyke, B.L., Johnston, R.F. ve Brooks, P., 1999. The charecterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore, Minerals Engineering, 12,8, 851-862.
- Rapson, W.S., 1997. New chloride leaching process for gold extraction from refractory ores, Gold Bulletin, 30,1, 20.
- Reed, S.J.B., 1990. Recent developments in geochemical microanalysis, Chemical Geology, 83,1-2, 1-9.
- Reed, S.J.B. 2005. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, Melbourne, 232 s.
- Rees, K.L. ve Van Deventer, J.S.J., 2000. Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulfide gold ores, Hydrometallurgy, 58, 61-80.

- Robinson, J.J., 1988. The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation, J. S. Afr. Inst. Min. Metal., 88, 4, 117-130.
- Rubisov, D.H., Papangelakis, V.G. ve Kondos, P.D., 1996. Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching, Canadian Metallurgical Quarterly, 35,4, 353-361.
- Sand, W., Gehrke, T., Georg Jozsa, P. ve Schippers, A., 2001. Bio chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching, Hydrometallurgy, 59, 159-175.
- Saymer, G., Erdoğan, T., Dizvay, I., Aruer, A., Köksal, E. ve Umurhan, S., 2010. Assessment of ultrafine grinding on Kaytaç Gold project, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 709-719.
- Schmitz, P.A., Duyvesteyn, S., Johnson, W.P., Enloe, L. ve McMullen, J., 2001. Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter, Hydrometallurgy, 60, 25-40.
- Selengil, U., 2005. Gümüşhane-Kaletaş cevherinden tiyoüre ile altın özütleme yönteminin araştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Senanayake, D., 2004. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications, Minerals Engineering, 17, 785-801.
- Senanayake, G., 2006. The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism, Hydrometallurgy, 81, 75-85.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z. ve Vakanjac, B., 1999. Refractory gold ores, characteristics and methods of their procession, VIII. Balkan Mineral Processing Conference, Eylül, Bildiriler Kitabı: 411-418.
- Smincáková, E. ve Komorová, L., 2005. Leaching of stibnite in alkaline medium, Transactions of the Universities of Košice, 1, 25-33.
- Smincáková, E. ve Komorová, L., 2007. Behaviour of stibnite in alkaline leach, Annals of F.T.H.-International Journal of Engineering, 5,1, 183-188.
- Smincáková, E. ve Komorová, L., 2008. Leaching of stibnite in NaOH solutions, Annals of F.T.H.-International Journal of Engineering, 6,1, 17-24.
- Smincáková, E., 2009. Leaching of natural stibnite using sodium hydroxide solution, JOM, 61,10, 32-35.
- Sparrow, G.J. ve Woodcock, J.T., 1995. Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications, Miner. Process. Extra. Metall. Rev., 14, 193-247.

- Stickney, W.A. ve Town, J.W., 1962. Caustic sulfide treatment of mercury sulfides, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 224, 306-308.
- Tanaka, M., Takeguchi, M. ve Furuya, K., 2008. X-ray analysis and mapping by wavelength dispersive X-ray spectroscopy in an electron microscope, Ultramicroscopy, 108, 1427-1431.
- Teague, A.J., Swaminathan, C. ve Van Deventer, J.S.J., 1998. The behavior of gold bearing minerals during froth flotation as determined by diagnostic leaching, Minerals Engineering, 11,6, 523-533.
- Temur, S., 2001. Metalik Maden Yatakları, Nobel Yayınları, Ankara, 215 s.
- Thomas, K.G. ve Williams, R.A., 2000. Alkaline and acid autoclaves at Barrick gold: a review, EPD Congress 2003, (Edited by M.E.Schlesinger), TMS-The Minerals, Metals and Materials Society, 433-449.
- Thomas, K.G., 2005a. Roasting developments—especially oxygenated roasting, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 403-432.
- Thomas, K.G., 2005b. Pressure oxidation overview, In: Developments in Mineral Processing, Elsevier, M.D. Adams, ed., Vol. 15 Amsterdam, 346-371.
- Tongamp, W., Yasushi, T. ve Shibayama, A., 2009. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media, Hydrometallurgy, 98, 213-218.
- Tongamp, W., Yasushi, T. ve Shibayama, A., 2010. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS-NaOH media, Hydrometallurgy, 101, 64-68.
- Tremolada, J., Dzioba, R., Bernardo-Sánchez, A. ve Menéndez-Aguado, J.M., 2010. The preg-robbing of gold and silver by clays during cyanidation under agitation and heap leaching conditions, Int. J. Miner. Process., 94, 67-71.
- Tüysüz, N. ve Akçay, M., 2000. Doğu Karadeniz Bölgesindeki altın yataklarının karşılaştırılmalı incelenmesi, MTA, Ankara, Cumhuriyetin 75. Yıldönümü Yerbilimleri ve Madencilik Kongresi Bildiriler Kitabı: 625-645.
- Tüysüz, N., Özdoğan, K., Er, M., Yılmaz, Z. ve Ağan, A., 1994. Pontid adayı'nda Carlin tipi Kaletaş (Gümüşhane) altın zuhuru, Türkiye Jeoloji Bülteni, 37, 41-46.
- Tüysüz, N., Sadıklar, M.B., Er, M. ve Yılmaz, Z., 1995. An epithermal gold-silver deposit in the Pontide Island Arc, Mastra Gümüşhane, Northrast Turkey, Economic Geology, 90,5, 1301-1309.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R. ve Abbruzzese, C., 1998. An innovative thiourea gold leaching process, Hydrometallurgy, 48, 113-124.

- Ubaldini, S., Massidda, R. ve Abbruzzese, C., 1994. Factorial experiments in the study of a biooxidative pretreatment for a conventional cyanidation of a Turkey arsenical gold ore, *Progress in Mineral Processing Technology-Balkema*.
- Ubaldini, S., Massidda, R., Abbruzzese, C., Veglio, F. ve Toro, L. 1996. Gold recovery from finely disseminated ore by use of cyanidation and thiouretion, In: *Changing Scopes in Mineral Processing*, (Kemal, Arslan, Akar ve Canbazoğlu, -eds.), Balkema, Rotterdam, 559-562.
- Ubaldini, S. ve Abbruzzese, C., 2000. Combined bio-hydrometallurgical process for gold recovery from refractory stibnite, *Minerals Engineering*, 13,14-15, 1641-1646.
- Ubaldini, S., Veglio, F., Fornari, P. ve Abbruzzese, C., 2000. Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite, *Hydrometallurgy*, 57, 187-199.
- Ubaldini, S., Vegliò, F., Toro, L. ve Abbruzzese, C., 1997. Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding, *Int. J. Miner. Process.*, 52, 65-80.
- Ulusoy, U. ve Girgin, İ., 1998. Refrakter cevherlerden siyanürleme dışı altın üretim yöntemleri, *Madencilik*, 37,4, 23-33.
- URL 1, [http://www.euromines.org/mm\\_gold.html](http://www.euromines.org/mm_gold.html). 17 Aralık 2010.
- URL 2, <http://www.gold.org>. 31 Mart 2011.
- URL 3, <http://www.silverinstitute.org>. 31 Mart 2011.
- U.S. Geological Survey (USGS), 2004. Mineral commodity summaries 2004, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>, 200 s.
- U.S. Geological Survey (USGS), 2006. Mineral commodity summaries 2006, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>, 202 s.
- U.S. Geological Survey (USGS), 2008. Mineral commodity summaries 2008, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>, 202 s.
- U.S. Geological Survey (USGS), 2010. Mineral commodity summaries 2010, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>, 196 s.
- Van Loon, J.C. ve Barefoot, R.R., 1989. *Analytical Methods for Geochemical Exploration*, Academic Press, Toronto, Kanada.
- Vaughan, J.P., 2004. The process mineralogy of gold: the classification of ore types, *JOM*, 56,7, 46-48.
- Varma, A., 1988. *Handbook of Atomic Absorption Analysis*, CRC Press, Vol. 2, Naval Air Development Center, Pennsylvania, ABD.

- Wadsworth, M.E., Zhu, X., Thompson, J.S. ve Pereira, C.J., 2000. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism, Hydrometallurgy, 57,1, 1-11.
- Welham, N.J., 2001a. Mechanochemical processing of enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), Hydrometallurgy, 62, 163-173.
- Welham, N.J., 2001b. Effect of extended grinding on the dissolution of a Ta/Nb concentrate, Canadian Metallurgical Quarterly, 40, 143-154.
- Welham, N.J., 2001c. Mechanochemical processing of gold-bearing sulphides, Minerals Engineering, 14,3, 341-347.
- Wedd, M.W., 2003. Determination of particle size distributions using laser diffraction, Educ. Reso. for Part. Techn., <http://www.erpt.org/032Q/Wedd-00.htm>.
- World Gold Council (WGC), 2010, <http://www.gold.org>. 23 Mart 2010.
- Yaylalı, G., 2000. Akoluk (Ulubey-Ordu) epitermal altın cevherleşmesinin jeolojisi, jeokimyası ve hidrotermal alterasyon yönünden incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yaylalı-Abanuz, G. ve Tüysüz, N., 2010. Chemical, mineralogical, and mass-change examinations across a gold bearing vein zone in the Akoluk area, Ordu, NE Turkey. N. Jb. Miner. Abh., 187,1, 11-22.
- Yılmaz, E., 1997. Çağların ışıltısı, Bilim ve Teknik, 354,112.
- Yiğit, Ö., 2006. Gold in Turkey-a missing link in Tethyan metallogeny, Ore Geology Reviews, 28, 147-179.
- Yüce, A.E., Önal, G. ve Hendrix, J.L., 1994. Thiourea: an alternative lixiviant for gold and silver extraction, In: *Process in Mineral Processing Technology*, (Demirel ve Ersayın, -eds), Balkema, Rotterdam, 417-425.
- Yüce, E., 1995. Altın gümüş içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, S., 2004. Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions, PhD. Thesis, Murdoch Üniversitesi, Australia.
- Zhou, J.Y. ve Cabri, L.J., 2004. Gold process mineralogy: objectives, techniques, and applications, JOM, 56,7, 49-52.
- Xu, R., 2000. Particle Characterization: Light Scattering Methods, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.



## 7. EKLER

### Ek 1. Tane Boyu Analizleri

Tane boyut analizleri Malvern Hydro 2000 MU model lazer tane boyut analiz cihazı ile yapılmıştır. Analizler 1,6 refraktif indeksinde, 5 dakika ultrasonik karıştırma süresinde ve 5 analiz tekrarının ortalaması alınarak yapılmıştır (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Malvern Mastersizer cihazının genel görünümü

Lazer difraktometre yöntemiyle çalışan “Malvern Mastersizer” boyut analiz cihazı helyum-neon lazer ışın kaynağından yararlanarak ölçüm yapmaktadır. Yöntem 0,1-2000  $\mu\text{m}$  arası boyut belirlemede birçok endüstri alanında tercih edilen standart bir yöntem haline gelmiş olup saçınım açısı ile tane boyutu arasındaki ters orantı prensibine göre çalışmaktadır (Masuda vd., 2006).

Cihaz şu kısımlardan oluşmaktadır:

- **Sabit dalga boyunda ışık veren bir lazer kaynağı:** Genelde He-Ne gazlı lazerler 0,63 nm dalga boyu ile en kararlı olduğu ve yüksek dalga boylu diğer lazer kaynaklarına

oranla gürültü olarak adlandırılan yabancı sinyallerden daha az etkilendiği için tercih edilmektedir.

- **Algılayıcı:** Bu belli sayıda sonlu algılayıcılardan oluşan ışığa duyarlı bir silikon dilimdir.
- **Numuneyi lazer ışığının önünden geçirecek bir araç:** Bu ünite kullanılacak numune türüne göre (kuru veya yaş numune, sprey zerrecikleri) değişik amaçlı olabilir. Laboratuvarımızda kullanılan türü sıvı içindeki tanelerin lazer ışığı önünden iki cam arasında kalan bir boşluktan ince film tabakası şeklinde geçmesini sağlayan bir alettir.

He-Ne lazer ışık kaynağından çıkan ışın uzaysal olarak filtre edildikten sonra mercekler yardımıyla paralel ışık çizgileri şekline getirilir (Xu, 2000). Bu çizgiler Fourier ya da ters Fourier mercekleriyle, merkezden dışa doğru yayılmış ve boyutları da yayılma çapı arttığı oranda büyüyen 15-40 kadar ışığa duyarlı dilimciğin birlikte bulunduğu bir algılayıcının merkezinde bir noktaya odaklanır. Lazer ışığının önüne bir tane akışı rastlamazsa, ışık saçınımına (kırılmaya) uğramadan algılayıcının merkezindeki iğne deliği gibi küçük bir delikten geçer ve arkadaki karartma algılayıcısının üstüne düşer. Tane akışına rastlayan ışık, tane boyutuyla ters orantılı bir açıyla kırılır. Fourier merceğinin temel özelliği, bir tane kümesinden geçerken kırılan lazer ışığının saçınımını toplar ve belli açılardakileri gruplandırarak algılayıcı dizisine gönderir. Gruplandırılan ışık kümeleri algılayıcı parçacıklarında değerlendirilir ve “ışık enerjisi dağılımı” olarak adlandırılan ışık şiddeti verilerine dönüştürülür. Bu ışık verileri ile tane boyut dağılımı arasındaki ilişki kullanılarak lazer ışığı önünden geçirilen tanelerin boyut dağılımı hesaplanır. Ölçüm sonucunda,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{80}$  ve  $d_{90}$  değerleri, hacim veya yüzey cinsinden boyut dağılım yüzde değerleri tespit edilebilmekte ve tane boyut dağılımı grafik olarak verilebilmektedir (Wedd, 2003).

## Ek 2. Siyanür Tayini

Bu yöntem serbest siyanür içeriği 1 mg/L'den yüksek çözeltiler için güvenilir sonuçlar vermektedir. Yöntemin hassasiyeti  $\pm 0,1$  mg/L  $\text{CN}^-$ 'dir. Deney çözeltisinden alınan örneğe  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi (0,02 mol/L) ilave edildiğinde  $\text{CN}^-$  iyonları ile  $\text{Ag}^+$  iyonları  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  kompleksini oluşturmaktadır (Eşitlik 7.1).



Liç süresince NaCN konsantrasyonunu 1,5 gr/L olacak şekilde sabit tutmak için titrasyonla serbest siyanür tayini yapılmış ve azalan miktar sisteme eklenmiştir. Serbest siyanür asetonla hazırlanmış %0,02'lik rodanin (*p*-dimethylaminobenzalrhodanine; %0,02) indikatörü kullanılarak gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) (0,02 mol/L) titrasyonu ile belirlenmiştir.

Ortamda siyanür tükendikten sonra  $\text{Ag}^+$  iyonları rodanin ile kompleks oluşturmaya başlar ve renk sarıdan pembeye döner. Renk dönüşümünün gerçekleştiği bu noktaya dönüm noktası denmektedir. Deneyler süresince belli aralıklarda alınan örnekler (10 ml) santrifüj ile katı sıvı ayırımı yapılmıştır. Elde edilen berrak çözelti 50 ml'lik beher içerisinde rodanin ile karıştırıldıktan sonra  $\text{AgNO}_3$  büretten damlatılarak titre edilmiştir. Renk değişiminin gözlemlendiği andaki tüketilen gümüş nitrat hacmi belirlenerek aşağıdaki eşitlik yardımıyla siyanür derişimi hesaplanmıştır (Eşitlik 7.2).

$$C_{\text{NaCN}} = (1,96) \cdot \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{örnek}}} \quad (7.2)$$

Burada;  $C_{\text{NaCN}}$ : örneğin siyanür derişimi (gr/L);  $V_{\text{AgNO}_3}$ : titrasyon için eklenen  $\text{AgNO}_3$  hacmi (ml);  $V_{\text{örnek}}$ : siyanür tayini için çözeltiden alınan örnek hacmidir (ml).

Bu yöntem serbest siyanür tayini için kullanılmasına rağmen, bazı zayıf asitte ayrışabilen (ZAA) siyanür bileşikleri de ( $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  gibi) titre edilebilmektedir. Bu nedenden dolayı eğer çözeltide ZAA siyanür bileşikleri bulunuyorsa serbest siyanür yerine "titre edilebilir veya toplam siyanür" belirlenmiş olur (Greenberg vd., 1985; Mudder vd., 2001; Barnes vd., 2000). Liçteki hesaplanan NaCN miktarına göre başlangıçtaki miktar (1,5 gr/L) arasındaki fark tekrar liç sistemine ilave edilmiştir.

### Ek 3. Katı Numune Çözündürme

Her bir liç deneyinin sonunda numune bölme yöntemiyle alınan yaklaşık 5 gr numuneler hassas terazide tartılarak 100 ml beher içerisine alınmıştır. Çeker ocakta ısıtıcı tabla üzerinde 2,5 ml saf su ile ıslatılmış numune üzerine sırasıyla 7,5 ml HCl, 2,5 ml HNO<sub>3</sub>, 2,5 ml HClO<sub>4</sub> ve 2,5 ml HF ilave edilerek buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlem numunenin beherde yaş olacak şekilde katı kısım kalıncaya kadar devam etmiştir. Daha sonra üzerine 20 ml HCl ilave edilerek 30 dk. hafifçe ısıtılmıştır. Bu işlemden sonra 50 ml'lik balon jøjeye süzgeç kâğıdından geçirilerek saf suyla birlikte 50 ml'ye tamamlanmış ve AAS'de (AAS-Perkin Elmer AAnalyst 400) analiz edilmiştir (Varma, 1988; Van Loon ve Barefoot, 1989).

Siyanür ve bozundurma liç deneyleri sonunda yapılan katı atıktaki metal içeriğine göre çözeltiliye geçen metal verim hesaplamaları aşağıdaki Eşitlik 7.3'e göre yapılmıştır.

$$V = \frac{\frac{C.V.k}{1000}}{C.V.k + \frac{c.v.M}{1000.m}} \times 100 \quad (7.3)$$

Burada; C: çözeltili metal içeriği (mg/L); V: çözeltili hacmi (ml); k: seyreltme katsayısı (-); c: katı numune metal içeriği (mg/L); v: katı numune çözeltili hacmi (ml); M: liç numune miktarı (gr); m: çözündürülen katı numune miktarı (gr)'dir.

Katıdan çözündürme işlemlerinde yapılan 5 farklı analiz sonuçlarının ortalaması 14,9 gr/t Au (standart sapma 0,41) olarak bulunmuştur. Analizler, Acme Analytical Laboratories Ltd. (Kanada) laboratuvarında yaptırılan analize göre (15,1 gr/t Au) yaklaşık 0,23 gr/t hassasiyette yapılmıştır.

#### Ek 4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Analizleri

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), bir alev içinde bulunan bir atom türünün başka kaynaktan alev içerisine gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini kısmen absorblaması ve geride kalan karakteristik ışın demetinin azalma derecesini ölçme prensibine göre çalışmaktadır. Serbest halde atomlar elde etmek için madde alevde ısıtılmaktadır. Bunun için çözelti haline getirilmiş olan inorganik madde özel bir düzenekte çok küçük kürecikler haline getirilerek alev içine püskürtülerek atomlarına ayrıştırılır. AAS ile çözeltilerde eser element tayinleri yapılabilir. Başta biyolojik sıvıların ve dokular olmak üzere su ve cevherler gibi jeolojik örneklerdeki eser element tayinlerinde AAS yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlikle uygulanabilir (Ebdon vd., 1998). AAS düzeneğinde ışık kaynağından çıkan ışın, absorblamanın gerçekleştiği alevli bölümden geçer. Absorblanan ışın monokromotör denilen kısımda absorpsiyon ölçülerek gerekli veriler elektronik sisteme aktarılır. AAS’de oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambası olarak iki farklı tipte ışık kaynakları kullanılır. Bu kaynakların görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Analizi yapılacak element için bilinen derişimde standart kalibrasyon grafiği oluşturularak çözeltilerdeki derişim saptanır.

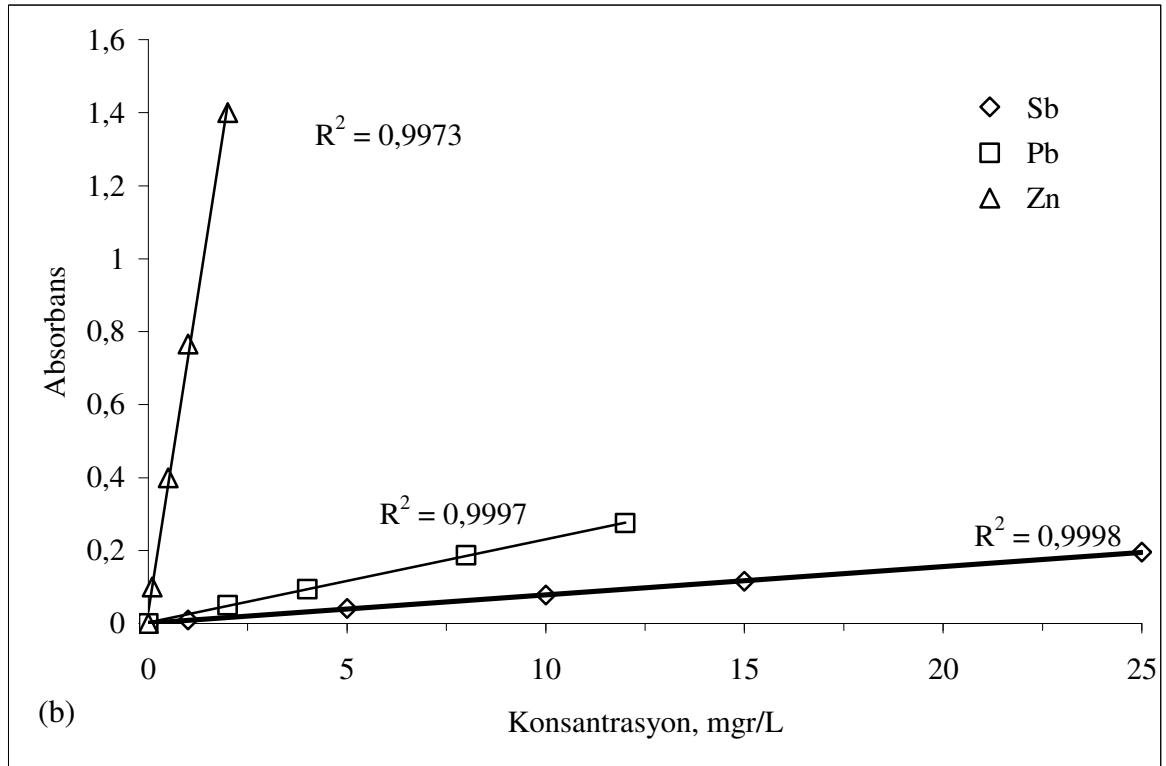
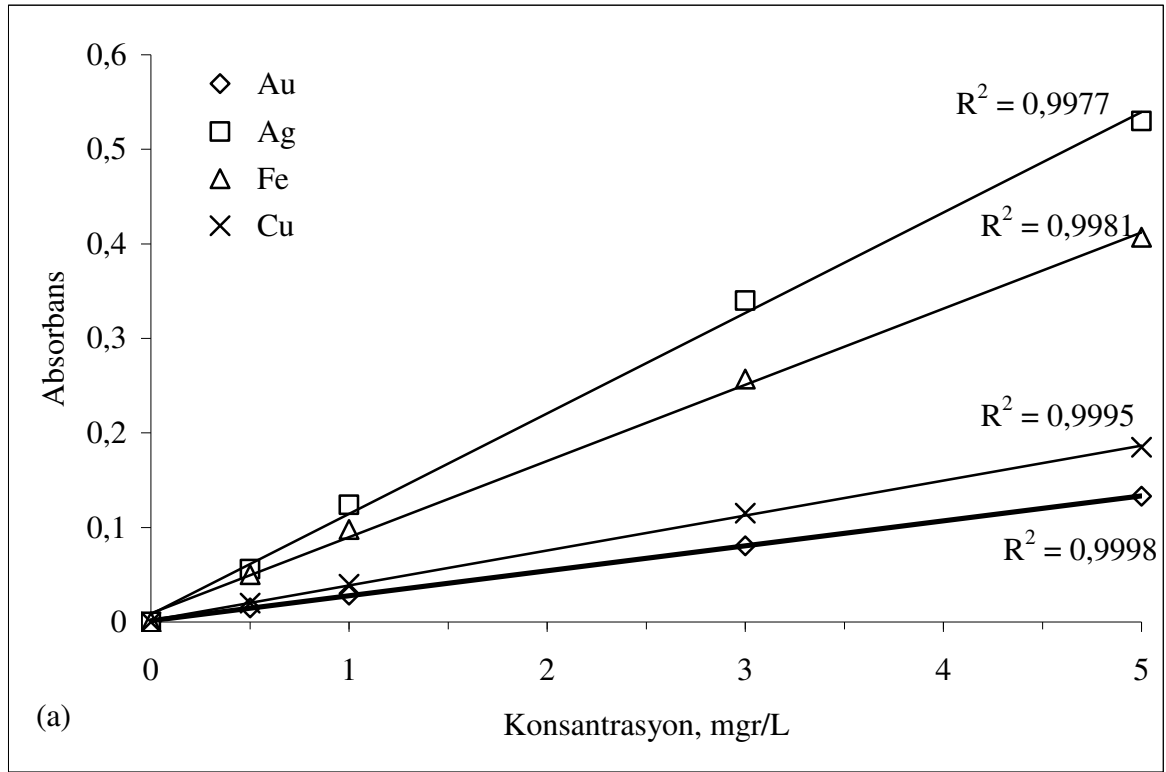
Metal analizleri Perkin Elmer-AA 400 model atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) yapılmıştır (Şekil 7.2). 1000 ( $\pm 2$ ) mg/L metal konsantrasyonu içeren Merck marka standart çözeltilerinden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki standartlarla spektrometre her bir element için ayrı ayrı kalibre edilerek analizler yapılmıştır (ASTM, 2008). Şekil 7.3’de Au, Ag, Fe, Cu, Sb, Pb ve Zn için kullanılan örnek kalibrasyon eğrileri ve korelasyon katsayıları verilmektedir. Tüm kalibrasyonlar  $\geq 0,99$  korelasyon katsayısı (R) değerlerinde yapılmıştır. Numune okumalarında, örnekteki konsantrasyonların en yüksek kalibrasyon değerinden yüksek okunduğu durumlarda, bu numuneler çözelti matriksine uygun şekilde seyreltme yapılarak konsantrasyonları standart kalibrasyon aralığı değerlerine azaltılmaktadır. Her bir analizler 2 tekrarlı ve 3 okumanın ortalaması olacak şekilde yapılmıştır. Çözeltideki elementleri atomlaştırmak için yakıt olarak 2,54 L/dk. asetilen ( $C_2H_2$ ) ve hava (10 L/dk.) kullanılmıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi’nde yapılan element analizlerin parametreleri Tablo 7.1’de verilmektedir.

Tablo 7.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) analiz parametreleri

Element	Standart aralığı, mgr/L	Standart matriksi, mol/L	Dalga boyu, nm
Au	0,5-1-3-5	2 mol/L HCl	242,8
Ag	0,5-1-3-5	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	338
Sb	1-5-10-15-25	2 mol/L HCl	217,58
Fe	0,5-1-3-5	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	248
Zn	0,1-0,5-1-2	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	213,86
Pb	2-4-8-12	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	283,31
Cu	1-5-15	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	249



Şekil 7.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel görünümü



Şekil 7.3. AAS'de a) Au, Ag, Fe, Cu ve b) Sb, Pb, Zn için örnek kalibrasyon eğrileri

## ÖZGEÇMİŞ

Oktay CELEP, 1978 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Bostancı İlkokulu'nda, orta öğrenimini Kanuni Orta Okulu'nda ve lise öğrenimini Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında K.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Maden Müh. Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2001 yılında birincilikle tamamladı. 2001 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilimdalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2005 yılında tamamladı ve aynı yıl doktora eğitimine başladı. 2002 yılından beri KTÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. 2010 yılı K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Başarı Teşvik Ödülü almış olup, 14 adet yurt dışı ve yurt içi dergilerde basılmış makalesi ve 42 adet ulusal ve uluslar arası sempozyum/kongrelerde sunulmuş bildirisi bulunmaktadır. Evli ve bir erkek çocuk babası olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.

### **Doktora Tezi Kapsamında Yapılan Yayınlar**

#### **1. SCI, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanan makaleler**

- 1.1. Celep, O., Alp İ., Deveci H. ve Vıcıl M., 2009. Characterization of refractory behaviour of a complex gold/silver ore by diagnostic leaching, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 707-713.
- 1.2. Alp İ., Celep, O. ve Deveci, H., 2010. Alkaline sulphide pretreatment of an antimonial refractory Au-Ag ore for improved cyanidation, JOM, 62,10, 48-52.
- 1.3. Celep, O., Alp İ. ve Deveci, H., 2011. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pre-treatment with alkaline sulphide leach, Hydrometallurgy, 105,3-4, 234-239.
- 1.4. Celep, O., Aslan, N., Alp, İ. ve Taşdemir, G., 2011. Optimization of some parameters of stirred mill for ultra-fine grinding of refractory Au/Ag ores, Powder Technology, 208, 121-127.
- 1.5. Celep, O., Alp, İ., Paktunç, D. ve Thibault, Y., 2011. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores, Hydrometallurgy, 108,1-2, 109-114.



## **2. Hakemli dergilerde yayınlanan makaleler**

- 2.1. Celep, O. ve Alp, İ., 2008. Karıştırmalı değirmenler ile ince öğütmenin refrakter altın cevherlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi, Madencilik Dergisi, 47,3, 15-26.
- 2.2. Celep, O., Alp, İ. ve Türk, T., 2008. İnce öğütme teknolojisinde karıştırmalı ortam değirmenleri ve cevher hazırlamadaki uygulamaları, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi, 21,2, 61-73.
- 2.3. Celep, O. ve Alp, İ., 2010. Refrakter Akoluk Au-Ag cevherinin karıştırmalı değirmen ile ince öğütülmesi, Madencilik Dergisi, 49,2, 41-52.

## **3. Yurtdışı uluslar arası toplantılarda sunularak tam metin olarak yayınlanan bildiriler**

- 3.1. Celep, O., Alp, İ., Deveci, H. ve Yılmaz T. 2006. The investigation of gold and silver recovery from Akoluk (Ordu-Turkey) ore, International Conference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM, June, Bulgaria, Bildiriler Kitabı: 251-258.
- 3.2. Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010. The application of roasting pretreatment for antimonial refractory gold and silver ores, In XXIV International Mineral Processing Congress, September, Brisbane-Australia, Bildiriler Kitabı: 1505-1510.
- 3.3. Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010. Pretreatment of antimonial refractory gold and silver ores for improved cyanidation, In International Conference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM, June, Bulgaria, Bildiriler Kitabı: 677-682.
- 3.4. Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010. Effect of lead nitrate on cyanidation of antimonial refractory gold and silver ores, International Conference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2010, 20-25 June, Bulgaria, Bildiriler Kitabı: 639-644.

## **4. Yurtiçi uluslar arası toplantılarda sunularak tam metin olarak yayınlanan bildiriler**

- 4.1. Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010. Concentration of gold and silver from the antimonial refractory Akoluk (Turkey) ore by flotation, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 729-734.

- 4.2. Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2010. Improvement of cyanidation of antimonial refractory gold/silver ores by ultrafine grinding in a stirred mill, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 721-727.
- 4.3. Celep, O., Yazıcı, E.Y., Bölük, D., Deveci, H. ve Alp, İ., 2010. Evaluation of preg-robbing potential of refractory gold ores, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 673-679.

### **5. Ulusal toplantılarda sunularak tam metin olarak yayınlanan bildiriler**

- 5.1. Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Yazıcı R., Vıçıl, M. ve Duran, C., 2006. Ordu - Akoluk cevherinden gravite ile altın ve gümüş kazanımı, Doğu Karadeniz Bölgesi Maden Kaynaklarının Değer. Sempozyumu, Eylül, Trabzon, Bildiriler Kitabı: 293-298.
- 5.2. Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Yılmaz, T., Vıçıl, M. ve Duran, C., 2006. Ordu (Akoluk) cevherinden siyanür liçi ile altın-gümüş kazanımı, Doğu Karadeniz Bölgesi Maden Kaynaklarının Değerlendirilmesi Sempozyumu, Eylül, Trabzon, Bildiriler Kitabı: 335-339.