

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OKSİTLENMİŞ REFRAKTER Au/Ag CEVHERLERİNİN SİYANÜRLENMESİNDE
ÖĞÜTME VE ALKALİ İŞLEMİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Maden Yüks. Müh. Emine YOĞURTCUOĞLU

OCAK 2017
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilmiştir. "İlim ilim bilmektir, ilim kendin bilmektir, sen kendini bilmez isen, bu nice okumaktır." diyerek Yunus Emre ile başladığım bu tez yolculuğunda, ikinci yol arkadaşım "Tüm iyi şeyler sabırdan sonra gelir" diyen Mevlana'nın öğretileri olmuştur. Bu çalışma; özellikle lisans bitirme çalışmalarımı başlayan hidrometalurji yolculuğuna altın-gümüş cevherlerinin değerlendirilmesi üzerinden devam etmem sebebiyle motive edici olmuştur. Altın ve gümüş madenciliği ülkemizde son 10 yılda çok büyük bir gelişme göstermesi bu konuda çalışmamı desteklemiştir. Elektronik eşya ve takılarımızdan vs. vazgeçemediğimiz bu günlerde, altın ve gümüş potansiyelimizin güvenilir bir şekilde kazanılması ülkemiz için oldukça önemlidir. Bu çalışmanın özellikle oksitlenmiş yapıya sahip cevherler açısından bilimsel ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli katkılar sağlayacağı ve bu alanda çalışmayı düşünen araştırmacılara yol gösterici olacağı düşüncesindeyim.

Tezim boyunca yönlendiren, desteğini ve sabrını esirgemeyen değerli tez danışmanım sayın Prof. Dr. İbrahim ALP hocama, tez çalışmalarındaki yardımları için Yrd. Doç. Dr. Mithat VICIL, Prof. Dr. Miğraç AKÇAY ve Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye, numune temini, laboratuvar destekleri için başta Erdal GÜLDOĞAN ve İşletme Müdürü Selami BADUR, Ar-Ge Laboratuvar birim amiri Neslihan YETİKER, Tuğçe ve Fatih İLHAN şahsında tüm kimyagerler, eski İşletme Müdürü Levent ÇİL, Gümüşhane Zenginleştirme tesisi İşletme Müdürü Uğur ÖLGEN ve Kimyager Okan AKÇAY başta olmak üzere Gümüştaş Madencilik yönetici ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle numune hazırlama esnasında yardımcı olan tüm öğrencilerime, hayat farkındalıkları ile rol model aldığım değerli hocam ve ablam Fatoş ŞEN'in şahsında tüm ömrüm boyunca tanıdığım olduğum hayatıma katkı sağlamış birbirinden değerli nice insana sevgilerimi sunarım. Tüm hayatım boyunca destek, sabır ve yol göstericiliklerini esirgemeyen ve beni hiçbir zaman hiçbir koşulda yalnız bırakmamaları nedeniyle değerli annem Nihal YOĞURTCUOĞLU hanımefendiye ve merhum babam Gürbüz YOĞURTCUOĞLU beyefendiye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Emine YOĞURTCUOĞLU

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Oksitlenmiş Refrakter Au/Ag Cevherlerinin Siyanürlenmesinde Öğütme ve Alkali İşlemin Etkisi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. 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. 17.01.2017

Emine YOĞURTCUOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xviii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Altın ve Gümüş.....	2
1.1.2. Altın ve Gümüşün Kullanım Alanları ve Ekonomi İçin Önemi.....	4
1.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Altın–Gümüş Üretimleri.....	8
1.1.4. Rezervler ve Dağılımları.....	14
1.1.4.1. Niğde–Ulukışla–Bolkardağ–Madenköy Kompleks Madeni	21
1.1.4.2. Oksidasyon ve Sementasyon Yatakları.....	22
1.2. Altın ve Gümüş Cevherlerinin Kazanım Yöntemleri	30
1.2.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri	31
1.2.2. Fiziko–Kimyasal Yöntemler	32
1.2.3. Kimyasal Yöntemler	33
1.2.4. Siyanür Liçi	34
1.2.5. Siyanür Liçini Etkileyen Faktörler	39
1.3. Siyanür Liç Verimlerine Göre Altın Gümüş Cevherlerin Sınıflandırılması	43
1.3.1. Serbest Au/Ag Cevherleri	45

1.3.2.	Refrakter Cevherler.....	45
1.3.2.1.	Fiziksel veya Kimyasal Kapanımlı Cevherler.....	45
1.3.2.2.	Siyanür Tüketen Cevherler.....	46
1.3.2.3.	Oksijen Tüketici Cevherler	47
1.3.2.4.	Altın Adsorblayıcı Cevherler (Preg–Robbing Ores)	47
1.4.	Refrakter Cevherlere Uygulanan Ön İşlemler.....	47
1.4.1.	Fiziksel Ön Hazırlama İşlemleri.....	48
1.4.2.	Termal Ön Hazırlama İşlemleri.....	48
1.4.3.	Kimyasal Ön Hazırlama İşlemleri	49
1.4.4.	Biyolojik Ön Hazırlama İşlemleri	51
1.4.5.	Basınçlı Oksidasyon ile Ön Hazırlama	52
1.5.	Literatür Özeti	53
1.5.1.	Niğde Ulukışla Cevherinden Au/Ag Kazanım Çalışmaları	53
1.5.2.	Jarositik Altın Gümüş Cevherleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar	54
1.6.	Çalışmanın Amacı ve Gerekçesi	58
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	60
2.1.	Örnek Tanımı ve Hazırlama İşlemleri	61
2.1.1.	Tane Boyut Analizi ve Boyut Sınıflama	62
2.2.	Kimyasal Analizler	63
2.2.1.	AAS Analiz Yöntemi.....	64
2.2.1.1.	Katı Örnek Çözündürme Yöntemi.....	64
2.2.2.	ICP Analiz Yöntemi.....	65
2.2.3.	XRF Analiz Yöntemi	65
2.2.4.	Küpelasyon Analiz Yöntemi	66
2.2.5.	Siyanür Miktarının Tayini.....	67
2.3.	Mineralojik Analizler.....	68
2.3.1.	Cevher Mikroskobisi.....	69

2.3.2.	Kesit Hazırlama İşlemleri	69
2.3.3.	XRD İnceleme Çalışmaları	71
2.3.4.	TG/DTA İncelemeleri.....	71
2.3.5.	Mikro Analitik Teknikler	73
2.3.5.1.	QEMSCAN–MLA (Mineral Serbestleşme) Analizleri.....	74
2.3.5.2.	SEM–EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) Analizi	75
2.4.	Liç Deneyleri.....	75
2.4.1.	Siyanür Liçi Testi	75
2.4.2.	Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç Deneyleri.....	77
2.4.3.	Kesikli Gerçekleştirilen Alkali Ön Bozundurma Liçleri	78
2.4.3.1.	Deneysel Tasarım	79
2.4.3.2.	NaOH Ön İşlem.....	81
2.4.3.3.	KOH Ön İşlem.....	83
2.4.3.4.	CaO Ön İşlem.....	84
2.4.4.	Kesiksiz Alkali Ön Bozundurma Liçleri.....	84
2.4.4.1.	Tane Boyutunun Alkali Bozundurma ve Siyanür Liçine Etkisi.....	84
2.4.4.2.	Öğütmenin Alkali Bozundurma ve Siyanür Liçine Etkisi	85
2.4.4.3.	Alkali Cinsi ve Ön İşlem Parametrelerinin Kazanıma Etkisi.....	85
2.4.4.4.	Alkali Ortam–Siyanür Miktarı / Siyanürleme Süresi	86
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	87
3.1.	Örnek Tanımları ve Özellikleri	87
3.2.	Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri	91
3.3.	Ön Tanımlama Liç Testleri	121
3.3.1.	Direkt Siyanür Liçi Testleri.....	121
3.3.2.	Tanımlayıcı/Diagnostik Liç Testleri.....	126
3.4.	CaO ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi	137
3.4.1.	CaO ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri.....	137

3.4.2.	CaO ile Alkali Ön Bozundurmanın Sürekli Testleri.....	144
3.4.3.	CaO ile Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu	151
3.5.	NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi	160
3.5.1.	NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri.....	160
3.5.2.	NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Deneysel Tasarımı	162
3.5.3.	NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Sürekli Testleri.....	172
3.5.4.	NaOH ile Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu ..	181
3.6.	KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi	191
3.6.1.	KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri	191
3.6.2.	KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Deneysel Tasarımı	194
3.6.3.	KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Sürekli Testleri	205
3.6.4.	KOH ile Alkali Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu	214
4.	SONUÇLAR	224
5.	ÖNERİLER	226
6.	KAYNAKLAR.....	227

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

OKSİTLENMİŞ REFRAKTER Au/Ag CEVHERLERİNİN SİYANÜRLENMESİNDE ÖĞÜTME VE ALKALİ İŞLEMİN ETKİSİ

Emine YOĞURTCUOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim ALP
2017, 238 Sayfa

Niğde–Ulukışla/Bolkardağ Au/Ag (8,6 gr/t Au ve 176 gr/t Ag) cevheri; kalsit, barit, kuvars ve kil mineralleri ve çoğunlukla limonit, götit, serüzit, smitsonit, hidrozinik, hemimorfite ve jarosit minerallerini içeren oksitlenmiş bir cevherdir. Direkt siyanürleme ile yaklaşık %30 Ag ve %50 Au kazanımlarına ulaşılabilmesi nedeniyle refrakter olarak tanımlanmıştır. Mineralojik incelemeler altının nabit ve elektrik şeklinde küçük boyutlarda (<24 µm) çoğunlukla Fe–oksit mineralleri ile birlikte bulunduğunu, gümüşün ise elektrik, akantit–arjantit (Ag₂S) minerali ve beudantit (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆) gibi jarosit mineralleri içerisinde bulunduğunu göstermiştir. Çalışma kapsamında CaO, NaOH ve KOH alkalilerinin siyanürleme öncesinde kullanılabilirliği sürekli ve kesikli testler yapılarak detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak; Au/Ag siyanürleme verimlerinin alkali ön işlemin sıcaklığı, süresi ve konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Genel olarak CaO ile yapılan ön işlemlerde Au için %90 ve Ag için %80 siyanürleme verimlerine ulaşılabilirken, NaOH ve KOH ile birbirine benzer ve daha yüksek kazanımların (%97 Au ve %93 Ag) elde edilebildiği görülmüştür. Ag verimlerindeki bu iyileşmenin cevher içerisinde bulunan Ag–jarosit minerallerinin bozunmaları sebebi ile olduğu tespit edilmiştir. Öğütme tane boyutu ve siyanürleme şartlarının değişimi ile kazanımlarda önemli değişimlerin olmadığı belirlenmiştir. Siyanür tüketimlerinin tüm alkaliler için en fazla yaklaşık 100 kg/ton cevher olarak gerçekleştiği ve siyanür konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı izlenmiştir. Bulgular oksidasyon geçirmiş refrakter Au/Ag cevherlerinde alkali ön işlemin siyanürleme öncesinde başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Refrakter Au/Ag, Oksitlenmiş Cevher, Alkali İşlem, Siyanürleme

PhD. Thesis

SUMMARY

**EFFECT OF GRINDING AND ALKALI PRETREATMENT IN BEFORE
CYANIDATION OF OXIDIZED REFRACTORY Au/Ag ORES**

Emine YOĞURTCUOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ALP
2017, 238 Pages

Niğde–Ulukışla/Bolkardağ Au (8,6g/t) and Ag (176g/t) ore is an oxidized ore composed of calcite, barite, quartz, clay minerals and mostly limonite, goethite, cerussite, smithsonite, hydrozincite, hemimorphite and jarosite minerals. The ore is defined as refractory due to recoveries of about 30% Ag and 50% Au by direct cyanidation. Mineralogical investigations have showed that gold was in native form and in the form of electrum as fine particles ($<24\ \mu\text{m}$) with mostly Fe–oxide minerals and silver was in the form of electrum, acantite/arjantite (Ag_2S) and Ag phases within jarosite minerals like beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). In this study, usability of alkalies such as CaO, NaOH and KOH before cyanidation has been investigated with continuous and discontinuous tests in detail. As a result, it has determined that Au/Ag recoveries on cyanidation increases directly proportional with alkali concentration, temperature and time of pretreatment. Generally, while it has reached 90% Au and 80% Ag cyanidation recoveries at the alkali CaO pretreatment process, it has been showed to be obtained similarly higher recoveries (97% Au and 93% Ag) at the NaOH and KOH. It has been found that this increases in Ag recovery is caused by decomposition of Ag–jarosite minerals in ore. It is determined that particle size and conditions of cyanidation process aren't significant effect on recoveries. It has observed that cyanide consumptions are realized as a maximum of approximately 100 kg/tons of ore for all alkalies and increased proportionally with cyanide concentration. As a result, it can be said that alkali pretreatment can be successfully used before cyanidation in oxidized refractory Au / Ag ore.

Key Words: Refractory Au/Ag, Oxidized Ore, Alkali Treatment, Cyanidation

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Dünya kişi başına tutulan altın rezervlerinin değişimi (URL-5)	5
Şekil 2.	Gümüşün 2015 yılında kullanım alanlarına göre % kullanım oranları (W.S.S., 2016)	6
Şekil 3.	2005-2015 arası Türkiye altın üretimi (URL-10).....	10
Şekil 4.	Dünya gümüş üretiminin yıllara göre değişimi (URL-13).....	11
Şekil 5.	Gümüşün 2015 yılı ana cevherden ve diğer metallerle birlikte kazanılma yüzdesi (W.S.S., 2016)	12
Şekil 6.	10 yıllık altın ve gümüş fiyatlarının değişimleri (URL-14)	13
Şekil 7.	Türkiye'nin bilinen altın yataklarının dağılımı (Yiğit, 2015).	16
Şekil 8.	Türkiye'de bulunan 540 adet altın yatağının dağılımları (Yiğit, 2015).....	17
Şekil 9.	Türkiye'nin bilinen (120) altın yatakları ve sayılarının dağılımları (Yiğit, 2015)	18
Şekil 10.	Türkiye'nin rezervini oluşturan yatakların dağılımı ve rezerv miktarları	18
Şekil 11.	Dünya gümüş rezervi (URL-19)	19
Şekil 12.	Oksidasyon sementasyon kuşağı yataklanma şekli (Gökçe, 2000; Akçay, 2004)	24
Şekil 13.	Oksijen içeren siyanür çözeltisi ile temas eden altın yüzeyi arasındaki elektron transferi (Marsden ve House, 2006).....	36
Şekil 14.	25°C'de Ag-CN-H ₂ O sistemi için Eh pH diyagramı (Marsden ve House, 2006)	37
Şekil 15.	Altın cevherlerinin sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994; Lunt ve Weeks, 2005)	44
Şekil 16.	Refrakter cevherlerin ön iyileştirme işlemleri (La Brooy vd., 1994)	48
Şekil 17.	Araştırma planı şeması.....	60
Şekil 18.	Gümüştaş Bolkardağ tesis cevher yığın fotoğrafları	61
Şekil 19.	Lazer kırınım cihazının genel kurulumu (Özer vd., 2009) 1. Lazer kaynağı, 2. Işın genişletici, 3. Ölçüm hücresi, 4. Fourier merceği, 5. Herhangi bir taneye çarpmayan ışın demeti, 6. Aynı büyüklükteki tanelere çarparak kırılan ışınlar, 7. Merceğin odak uzaklığı, 8. Çok elemanlı dedektör, 9.	

	Merkezi dedektör, 10. Süspansiyonun akış yönü, 11. Örnek hazırlama ünitesi, 12. Bilgisayar	63
Şekil 20.	Tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açıları arasındaki ters orantı ilişkisi (Özer vd., 2007).....	63
Şekil 21.	Gümüştaş Ar–Ge Laboratuvarından küpel ve inci görünümü	67
Şekil 22.	Tesisten alınmış kayaçlardan hazırlanmış örnekleri	70
Şekil 23.	Mikroskobik incelemeler için epoksi reçinede hazırlanmış örnekler	70
Şekil 24.	DTA analizinin ekzotermik ve endotermik bölgelerinin gösterimi (URL–23).....	72
Şekil 25.	Siyanürleme deney düzenekleri.....	76
Şekil 26.	Gümüştaş Ar–Ge Laboratuvarında gerçekleştirilen sürekli deneyler.....	76
Şekil 27.	Ceketli beher ve alkali ön işlem gösterimi	79
Şekil 28.	Merkezi bileşik (4 faktör) ve Box–Behnken (3 faktör) tasarımı deney noktaları (Yazıcı, 2012)	80
Şekil 29.	Ana numune elek analizi.....	88
Şekil 30.	Cevher örneğinin öğütme süresine göre tane boyut dağılımlarının değişimleri.....	90
Şekil 31.	Ana cevher numunesinin XRD Analizi	94
Şekil 32.	DTA–TG Analiz sonuçları.....	95
Şekil 33.	Altın tanelerinin bulunuşu; a) Hematit–limonit minerali içinde/arasında, b) Kalsit minerali içerisinde basınç geçirmiş, c) Hematit, götit ve lepidokrosit gibi FeOOH (Fe oksit) içerikli yapıyla, d) Kuvars yanında ve gang içerisinde (Hm: Hematit, Lim: Limonit, Ca: Kalsit, Gö: Götite, Lep: Lepidokrosit, K: Kuvars)	96
Şekil 34.	+ 200 µm fraksiyonundaki büyük ve küçük tanelerin sınıflandırma görüntüleri	99
Şekil 35.	– 200 µm fraksiyonu için sınıflandırma görüntüleri.....	100
Şekil 36.	Elektrum tanesinin Fe oksit–hidroksit içerisindeki görüntüsü	101
Şekil 37.	Seçilmiş akantit tanelerinin görüntüleri ile Akantit tanesinin kuvars ve Fe oksit–hidroksit mineralleri ile birlikte bulunuşu (açık yeşil renk akantit içeren alanları göstermektedir)	102
Şekil 38.	Tane ve taneciğin temsili görüntüsü	103
Şekil 39.	Elektrum için % Elek Altı grafiği	104
Şekil 40.	Akantit için % Elek Altı Dağılımı	105
Şekil 41.	Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit için % Elek Altı verileri	106

Şekil 42.	+ 200 µm fraksiyonunda, bir Fe oksihidroksit parçacığında, PbFe sülfat–arsenat ile ilişkili elektrumu gösteren BSE görüntüsü.....	109
Şekil 43.	a) Fe oksihidroksit ve muskovit arasında ve b) Agregada içerisinde bulunan elektrumun BSE görüntüsü	110
Şekil 44.	a) Pirit etrafında gelişen Fe oksi–hidroksit içerisinde karışık halde ve b) Bir Fe kil agregası içerisinde bulunan elektrumun BSE görüntüsü.....	111
Şekil 45.	Elektrum taneciğinin temsili spektrası.....	112
Şekil 46.	Kuars ve Fe–oksihidroksit ile çevrili akantiti gösteren BSE görüntüsü	114
Şekil 47.	Akantitin BSE görüntüsü, a) Fe–oksihidroksit ile çevrili akantit, b) bir agregadaki akantit	115
Şekil 48.	Akantit mineral tanesinin temsili spektrası	116
Şekil 49.	Akantitin BSE görüntüsü; a) Fe oksi–hidroksitle kısmen bağlı parçacığının boşluğunda bulunan serbest/gevşek şekilli tane, b) Fe oksi–hidroksitteki tanecikler	117
Şekil 50.	+ 200 µm fraksiyonunda, Ag içeren bir Fe oksihidroksit ile sülfat–arsenat karışımını gösteren BSE görüntüsü	120
Şekil 51.	Fe oksihidroksitlerin kolloform (oolitik) yapılarını gösteren BSE görüntüsü.....	121
Şekil 52.	Direkt siyanür liçinde % Au–Ag kazanım verimleri (%33 ve %10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH ve 10 kg/t CaO)	122
Şekil 53.	Öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için 10 kg/t CaO)	123
Şekil 54.	–150 µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre siyanürlenmesinde % Au/Ag verimlerinin değişimi (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için 10 kg/t CaO).....	124
Şekil 55.	Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH: 11 için 10 kg/t CaO)	125
Şekil 56.	HCl ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 8 saat, 60°C, %12 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH) .	127
Şekil 57.	H ₂ SO ₄ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 5 saat, 80°C, %48 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH).....	127
Şekil 58.	HClO ₄ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 60°C, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)	129
Şekil 59.	HNO ₃ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 60°C, %33 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN).....	130

Şekil 60.	HF ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 20°C, %20 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN).....	131
Şekil 61.	Na ₂ S (25°C) ile Au–Ag kazanımı (Alkali şartları: 8 saat, 0,5 M NaOH+ 0,5 M Na ₂ S; Siyanürleme şartları: 24 saat, 25°C, 1,5 g/L NaCN)	132
Şekil 62.	Na ₂ S (80°C) ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 0,5 M NaOH + 0,5 M Na ₂ S; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 80°C) ...	132
Şekil 63.	CaO ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)	133
Şekil 64.	NaOH ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)	134
Şekil 65.	KOH ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)	135
Şekil 66.	Deneylerin sürekliliğine göre % Au verimi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 60°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)	137
Şekil 67.	Deneylerin sürekliliğine göre % Ag verimi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 60°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)	138
Şekil 68.	Alkali süresinin % Au verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 80°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C).....	139
Şekil 69.	Alkali süresinin % Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 80°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C).....	140
Şekil 70.	Siyanürlemenin % Au verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, %33 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 0,5 g/L NaCN)	141
Şekil 71.	Siyanürlemenin % Ag verimine etkisi(Alkali ön işlem şartları: 8saat, %33 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 0,5 g/L NaCN)	141
Şekil 72.	Alkali sıcaklığının % Au verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %33 katı, 40kg/t CaO, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 0,5 g/L NaCN, 60°C)	142
Şekil 73.	Alkali sıcaklığının % Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %33 katı, 40kg/t CaO, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 0,5 g/L NaCN, 60°C)	143
Şekil 74.	% Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	144
Şekil 75.	Kireç miktarının % Au–Ag verimine etkisi (%10 katı oranı, Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)	145

Şekil 76.	Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)	146
Şekil 77.	Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)	147
Şekil 78.	Alkali işlem sonrası siyanür miktarının %Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)	147
Şekil 79.	Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C)	148
Şekil 80.	CaO ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)	149
Şekil 81.	–150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	150
Şekil 82.	Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)	150
Şekil 83.	CaO sonrası (a) ve CaO + CN* sürekli liç sonrası (b) XRD analizi	152
Şekil 84.	CaO+CN liçi ardından oluşan ürün üzerinde gerçekleştirilen BSE görüntülerinden; a) FePb hidroksit içerisinde çok küçük boyutlu akantit minerali, b) Pb arsenat içeren aglomerayla karışık halde karbonat–silikat yapısı, Fe hidroksit ve kalsit içerisinde serüzit/Pb oksit	158
Şekil 85.	Kuvars, Fe hidroksit, hemimorfit, kalsit ve PbMn oksit/hidroksit gibi farklı minerallerin birlikte bulunuşu	159
Şekil 86.	Alkali ön işleminde alkali konsantrasyon oranının siyanür liçindeki Au/Ag kazanma verimi üzerine etkisi (Alkali işlem: 19°C, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat).....	161
Şekil 87.	Alkali ön işlem sıcaklığının siyanür liçinde Au ve Ag kazanma verimine etkisi (Alkali işlem: 0,32 M, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)	162
Şekil 88.	NaOH liçi – Au optimizasyon sonuçları.....	165
Şekil 89.	Altın verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri.....	167
Şekil 90.	NaOH liçi– Ag optimizasyon sonuçları.....	169
Şekil 91.	Gümüş verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri.....	171

Şekil 92.	% Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C).....	173
Şekil 93.	Alkali miktarının % Au–Ag verimine etkisi (%10 katı, Alkali ön işlem şartları: 80°C, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C).....	173
Şekil 94.	Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	174
Şekil 95.	Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 1M NaOH; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	175
Şekil 96.	Alkali işlem sonrası siyanür miktarının %Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C).....	176
Şekil 97.	Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	177
Şekil 98.	NaOH ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN).....	178
Şekil 99.	–150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN).....	179
Şekil 100.	Tane boyut gruplarına göre siyanür tüketimlerinin değişimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN).....	180
Şekil 101.	NaOH liçi sonrası XRD Analizi; (ACTLABS).....	182
Şekil 102.	NaOH liçi sonunda gümüş minerallerinin tane boyut dağılımı.....	184
Şekil 103.	NaOH liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde; Fe oksit/hidroksit ve PbFe oksit/hidroksitin birlikte bulunuşu.....	187
Şekil 104.	NaOH liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde; Kuvars ve Fe oksit/hidroksitin birlikte görünümü.....	188
Şekil 105.	NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde a) Silikat, hidroksit ve karbonatların birlikte karışık halde bulunduğu agrega kiler, b) Karışık agrega kil ve PbMn oksit/hidroksit ve muskovitin ayrı ayrı görünüşü.....	189
Şekil 106.	NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde a) Fe oksit/hidroksitler, kil ve karbonatların görünümü, b) Aglomera kil içerisindeki Pb fazlı akantit karışımı.....	190

Şekil 107.	Alkali konsantrasyona bağlı Au/Ag verimleri (Alkali işlem: 57,5°C, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat).....	191
Şekil 108.	Alkali ön işlem süresine bağlı Au/Ag verimleri (Alkali işlem: 57,5°C, 2M KOH; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat).....	192
Şekil 109.	Alkali ön işlem sıcaklığının Au/Ag verimlerine etkisi (Alkali işlem: 2 M KOH, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat).....	193
Şekil 110.	KOH liçi – Au optimizasyon sonuçları.....	196
Şekil 111.	Altın verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri.....	198
Şekil 112.	KOH liçi – 2. Au optimizasyon sonuçları.....	200
Şekil 113.	KOH liçi – Ag optimizasyon sonuçları.....	202
Şekil 114.	Gümüş verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri.....	204
Şekil 115.	% Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C).....	206
Şekil 116.	Alkali (KOH) konsantrasyonunun Au /Ag kazanımı üzerine etkisi (%10 katı, Alkali ön işlem şartları: 80°C, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C).....	206
Şekil 117.	Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	207
Şekil 118.	Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 1M KOH; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	208
Şekil 119.	Alkali işlem sonrası siyanür miktarının %Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C).....	209
Şekil 120.	Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C).....	209
Şekil 121.	KOH ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat).....	210
Şekil 122.	–150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat).....	211
Şekil 123.	Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat).....	212

Şekil 124. KOH liçi ardından gerçekleştirilen XRD Analizi; (ACTLABS)	215
Şekil 125. KOH liçi sonunda gümüş minerallerinin tane boyut dağılımı	219
Şekil 126. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsü a) Aglomerat içerisinde akantit, b) Fe hidroksit fazı içerisinde akantit	221
Şekil 127. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsünde elektrik a) Fe hidroksit fazı içerisinde b) Serbest halde	222
Şekil 128. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsünde a) Kalsit, Pb fazı yanında serbest elektrik b) Yüksek içerikli silika jel/ kil	223



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Altın ve Gümüşün Bazı Özellikleri (URL-1; URL-2; URL-3)	2
Tablo 2.	Altının doğada bulunuşu (Gasparrini, 1993; Gottlieb, 1993; Çilingir, 1996).....	3
Tablo 3.	Doğada bulunan bazı gümüş mineralleri (Goetlieb, 1993; Çilingir, 1996)	3
Tablo 4.	Ülkelerin merkez bankalarında altın rezerv miktarı ve oranları (2016) (URL-5; URL-6)	4
Tablo 5.	Dünya Gümüş talebinin türlerine ve yıllara göre değişimi (W.S.S., 2016)	7
Tablo 6.	Türkiye gümüş tüketiminin sektörlere göre dağılımı ve yıllara göre değişimi (W.S.S., 2016).....	8
Tablo 7.	2015 yılında ülkelere göre altın üretimi (ton) (URL-11)	9
Tablo 8.	Gümüş üretici ülkeler ve üretim miktarları (2015) (W.S.S., 2016).....	11
Tablo 9.	Türkiye’de 2006–2015 yılları arasında gümüş üretimi (M ons) (W.S.S., 2016)	12
Tablo 10.	Gümüş üretim maliyetinin ve satış fiyatının yıllara göre değişimi (US\$/ons)	13
Tablo 11.	2015 yılında Dünya altın rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (URL-16, URL-17; Yiğit, 2015).....	14
Tablo 12.	Türkiye gümüş rezervleri (D.P.T., 2001).....	20
Tablo 13.	Süperjen sülfid zonu ve gossanın genel mineralojisi (Koski, 2010)	29
Tablo 14.	Altın cevherleri zenginleştirme yöntemleri (Roshan, 1990, Çilingir, 1996).....	30
Tablo 15.	Gümüş Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri (Çilingir, 1996)	31
Tablo 16.	Cevher refrakterliğinin sınıflandırılması (La Brooy vd.,1994; Riguelme, 2014)	44
Tablo 17.	Jarosit grubundaki mineraller ve sentetik olarak oluşan bileşikleri	55
Tablo 18.	AAS analiz standart parametreleri.....	64
Tablo 19.	Au/Ag ve bağlı bulunduğu mineral yapılarını tanımlamak için kullanılan yöntemler (Chryssoulis vd., 2004; Zhou ve Cabri, 2004; Marsden ve House, 2006)	68
Tablo 20.	Mikro analizde kullanılan teknikler (Paktunç, 1996; Chryssoulis vd., 2004)...	74

Tablo 21. Tanımlayıcı liç prosedüründe bozundurulmuş mineraller (Schilt, 1979; Lorenzen vd., 1993–1995)	77
Tablo 22. Cevherin ön tanımlama deneylerinde kullanılan şartlar	78
Tablo 23. Merkezi bileşik tasarımda parametrelerin kodları ve gerçek değerleri.....	80
Tablo 24. Box–Behnken deney parametre seviyeleri.....	82
Tablo 25. Box–Behnken deney dizaynı.....	82
Tablo 26. Merkezi kompozit deney parametre seviyeleri	83
Tablo 27. Merkezi bileşik deney dizaynı.....	83
Tablo 28. Ana Numune Elek Analizi Sonuçlarına göre Au–Ag (g/t)	88
Tablo 29. Öğütme Sonuçları	89
Tablo 30. Farklı öğütme sürelerinde tane boyu aralıklarında Au/Ag içerik değişimi, % Ağırılık, % ΣEA	91
Tablo 31. Deneylerde Kullanılan Numunenin Kimyasal Analizleri	92
Tablo 32. Ana cevher numunesi XRD analiz sonucu.....	93
Tablo 33. XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji	98
Tablo 34. Elektrum, akantit ve Ag–FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit tane ve tanecik miktarları.....	104
Tablo 35. Elektrum, Akantit ve Ag içeren Arsenat–Sülfat/Hidroksit için serbestleşme miktarları.....	107
Tablo 36. Elektrum tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınır ilişkileri	108
Tablo 37. Akantit tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınır ilişkisi	113
Tablo 38. Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınır ilişkisi.....	119
Tablo 39. İşlenmemiş cevher ile bu cevhere CaO ve siyanür liçi uygulaması sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimlerinin karşılaştırılması (CaO + CN*; sürekli liç)	153
Tablo 40. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan CaO ön işlemi ve ardından gerçekleştirilen kesikli ve sürekli siyanürlemenin kimyasal bileşimlerdeki değişimler (CaO + CN*; sürekli liç).....	154
Tablo 41. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan CaO+CN liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji.....	156
Tablo 42. Au–Ag için deneysel tasarım ve elde edilen verimler	163
Tablo 43. Au için tahmin edilen regresyon katsayıları.....	164

Tablo 44.	Au için varyans analizi.....	165
Tablo 45.	Ag için tahmin edilen regresyon katsayıları.....	168
Tablo 46.	Ag için varyans analizi.....	169
Tablo 47.	Cevher ile NaOH liçi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimleri	182
Tablo 48.	Ana cevher ile bu cevhere uygulanan NaOH liçi ve siyanürleme sonrası kimyasal analiz	183
Tablo 49.	Ana cevher ile bu cevhere uygulanan NaOH ve NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji.....	186
Tablo 50.	Au–Ag için deneysel tasarım ve elde edilen verimler	194
Tablo 51.	Au için tahmin edilen regresyon katsayıları.....	195
Tablo 52.	Au için varyans analizi.....	196
Tablo 53.	KOH–Au için tahmin edilen 2. regresyon katsayıları	199
Tablo 54.	KOH–Au için 2.varyans analizi	200
Tablo 55.	KOH–Ag için tahmin edilen regresyon katsayıları	201
Tablo 56.	KOH–Ag için varyans analizi	202
Tablo 57.	Ana numune ile KOH liçi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimlerinin karşılaştırılması	215
Tablo 58.	Ana cevher ile bu cevhere uygulanan KOH liçi ve ardından gerçekleştirilen siyanürleme sonrası kimyasal analiz.....	216
Tablo 59.	Ana cevher ile bu cevhere uygulanan KOH liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji	218

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AAS:	Atomic Absorption Spectroscopy (Atomik Adsorbsiyon Spektrofotometresi)
ADIS:	Automated Digital Imaging System (Otomatik Dijital Görüntüleme Sistemi)
ADL:	Acid Diagnostic Leaching (Asit Tanımlayıcı Liç)
A.K.:	Ateşle Kayıp (Kızdırma Kaybı)
LOI:	Lost on Ignition (Kızdırma Kaybı)
AMS:	Accelerator Mass Spectrometry (Hızlandırılmış Kütle spektrometresi)
BBD:	Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarım)
B.Y.:	Bilgi yok
CCD:	Central Composite Design (Merkezi Bileşik Tasarım)
W.S.S. :	World Silver Survey (Dünya Gümüş Araştırması)
DOE:	Design of Experiment (Deneysel Tasarım)
D.P.T.:	Devlet Planlama Teşkilatı
D–SIMS:	Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (Dinamik İkincil İyon Kütle Spektrometresi)
DTA:	Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Isı Analizi)
E.A.:	Elek Altı
E.Ü.:	Elek Üstü
EDS:	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektrometresi)
EPMA:	Electron Probe Microanalysis (Elektron Prob Mikro Analiz)
FA:	Fire Assay (Potada Eritme Analizi)
GC:	Gravity Concentration (Gravite Zenginleştirme)
IA:	Image Analyzer (Görüntü Analizi)
ICP:	Inductively Coupled Plasma (İndüktif olarak Birleştirilmiş Plazma)
LAM:	Laser Ablation Microprobe (Lazer Işın Mikroprob)
ICP–MS:	Inductively–Coupled Plasma Mass Spectroscopy (İndüktif Birleştirilmiş Plazma–Kütle Spektrometresi)
MLA:	Mineral Liberation Analyser (Mineral Serbestleme Analizi)
OMS:	Optical Microscopy System (Optik Mikroskop Sistemi)
PV:	Photovoltaic (Fotovoltaik Güneş Pili)
PXMAP:	Particle X–Ray Mapping (Partikül X Işını Haritalama Analizi)

- QEMSCAN: Quantitative Evaluation of Material by Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu ile Materyalin Kantitatif Değerlendirilmesi)
- RPS: Rare Phase Search (Nadir Faz Araştırması)
- RSM: Response Surface Method (Cevap Yüzey Metodu)
- SART: Sulfidization–Acidification–Thickening–Recycling (Sülfürleştirme–Asitleştirme–Koyulaştırma ve Geri Dönüştürme)
- SEM: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
- SEM–EDX: Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X–Ray Analysis (Enerji Dağılımlı X Işını Analizi ile Taramalı Elektron Mikroskobu)
- SPL: Sparse Phase Liberation Analysis (Seyrek/Dağınık Faz Serbestleşmesi)
- SXMAP: Selected Particle X–Ray Mapping (Seçilmiş Partikül X Işını Haritalama Analizi)
- SXRF: Synchrotron X–Ray Fluorescence (Sinkrotron X–Işını Floresans)
- TGA: Thermogravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
- TOF–LIMS: Time–of–Flight Laser Ion Mass Spectrometry (Uçuş Zamanı Lazer İyon Kütle Spektrometresi)
- USGS: United States Geological Survey (Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırması)
- WDS: Wavelength Dispersive X–Ray Spectrometry (Dalga boyu Dağılımlı X–Işını Spektrometresi)
- XBSE: Extended Back–Scattered Electron Liberation Analysis (Geri Saçılmış Elektronlar ile Kapsamlı/Genişletilmiş Serbestleşme Analizi)
- XRD: X–ray Diffraction (X–Işını Difraktometresi)
- XRF: X–Ray Fluorescence (X–Işını Floresans)
- XRMF: Micro X–Ray Fluorescence (μ XRF) (X Işınları Mikrofloresansı)
- XMOD: X–Ray Modal Analysis (X Işını Modal Analizi)
- XAFS: X–Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (X–Işını Absorbsiyonlu İnce Yapı Spektroskopisi)
- Z: Atom numarası
- μ –PIXE: Micro Proton–Induced X–Ray Emission (X–Işını Emisyon Mikro Spektroskopisi)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Zengin maden kaynakları, uygarlıklar tarihi boyunca Anadolu'nun her zaman madenciliğin beşiği ve öncüsü olmasında önemli bir rol oynamıştır. Bakır, kurşun ve demir madenlerinin işletilerek metalurjik olarak işlenmesinin Dünya'da ilk kez Anadolu'da yapıldığı bilinmektedir. M.Ö. 5000 yıllarından itibaren altından yapılmış süs eşyaları Anadolu'da kullanılmaya başlanmış ve ilk altın para M.Ö. 700 yıllarında Salihli-Sart yöresinde basılmıştır. Osmanlılar dönemi boyunca da altın-gümüş madenleri işletilmiş olup Anadolu'da işletilen son altın madeni 1914 yılında 1. Dünya Savaşı'nın başlamasıyla birlikte durdurulan Çanakkale-Kartaldağı-Astyra madenidir. Amasya-Gümüşhacıköy ve Niğde-Bolkardağ bölgelerinde ise antik dönemlerden başlayıp Osmanlı'lar dönemine kadar devam eden yoğun bir gümüş madenciliğinin de yapıldığı görülmektedir (D.P.T., 2001).

Kolay işletilebilir rezervlerin tükenmesine bağlı olarak günümüzde gözle görülemeyecek boyutlarda ve düşük tenörlü altın ve gümüş cevherlerinin üretilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Son yıllarda altın fiyatlarındaki artış, bu tür cevherlerin değerlendirilmesi için daha etkin ve kompleks yöntemlerin uygulanmasını sağlamıştır. Bu nedenle altın madenciliğinde geçen yüzyıllarda iri tanelere etkin olarak uygulanabilen gravite ve amalgamasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler günümüzde etkisini neredeyse kaybetmiş bulunmaktadır. Bunun yerine ince tanelere uygulanan flotasyon gibi fizikokimyasal ve siyanür liçi gibi kimyasal yöntemler yaygınlaşmaya başlamıştır. Fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler öncesi kullanılan ve kimyasal tüketim miktarını azaltmak amacıyla uygulanan bir ön kazanım işlemi olarak uygulanabilmektedir.

Kimyasal yöntem olarak günümüzde altın ve gümüş üretiminde kullanılan en bilindik yöntem siyanür liçi yöntemidir. Dünyada üretilen altının %84'ünün siyanür ile kazanılıyor olması siyanürlemenin; altın ve gümüş madenciliğinde kullanılan en etkin ve aynı zamanda en çok kullanılan yöntem olduğunun göstergesidir (Sayın, 2010). Altın ve gümüşe olan talebin devamlı olarak yükselmesi ve dolayısıyla fiyatlarındaki artışlar, ancak maliyeti yüksek ön işlem uygulanması ile değerlendirilebilen refrakter karakterli cevherlerin işlenmesine yönelik araştırmaları motive etmektedir.

1.1.1. Altın ve Gümüş

Altın (Au) ve gümüş (Ag) periyodik tabloda aynı grupta (IB grubu) bulunan iki elementtir. Aynı grupta bulunan elementler yakın kimyasal özelliklere (elektrik, ısı iletkenliği gibi) sahiptirler (Tablo 1). Yapılan kimyasal işlemlerde benzer davranışlar gösterirler. Dolayısıyla cevher zenginleştirme prosesinde altın ve gümüş kazanımı için aynı veya benzer yöntemler kullanılabilir. Bu nedenle altın ve gümüş minerallerinden herhangi biri için elde edilen deneysel tecrübe bir diğeri için yol gösterici olacaktır (Çilingir, 1996; Habashi, 1997; Erdem, 2006; Sayın, 2010).

Tablo 1. Altın ve Gümüşün Bazı Özellikleri (URL-1; 2; 3)

Nitelik	Birimi	Au	Ag
Sertlik	Mohs	2,5–3	2,5
Özgül Ağırlığı	g/cm ³	15,5–19,5	10,5
Atom ağırlığı	gr/mol	196,97	107,87
Ergime sıcaklığı	°C	1.063	960
Kaynama sıcaklığı	°C	2.668	1.950
Öz İletkenliği	(m/Ω.mm ²)	45	62,5
Isı İletkenliği	(cal/cm.grd.s)	0,7464	1,096

Altın kral suyu hariç hiçbir asitten etkilenmezken, alkali siyanürlerde çözünerek kompleks tuzlar oluşturur. Ayrıca rutubetli klor gazı, altını oksitleyici ortamda AuCl₃'e dönüştürür. Yükseltgen asitler (HNO₃) altının aksine gümüşü kolaylıkla çözebilir. Bu asitlerle çözülerek gümüş altından kolaylıkla ayrılabilir (Çilingir, 1996).

Altın ve gümüş; nabit olarak veya alaşım ve mineraller şeklinde bulunurlar. Au–Ag mineralleri genellikle sülfid bileşimleri şeklinde bulunurken, nadiren de tellüridler halinde bulunur (Tablo 2). Altın doğada serbest halde veya pirit ve arsenopirit gibi diğer minerallerin içerisinde kapanımlar halinde nabit veya mineral olarak bulunabilmektedir. Gümüş ise özellikle diğer metallerin sülfürlü yataklarında galen minerali içerisinde görülmektedir. Tablo 3'de doğada bulunan gümüş mineralleri ve Ag içerikleri verilmiştir. Burada gümüş minerallerindeki Ag içeriklerinin çoğunlukla yüksek %lerde bulunduğu görülmektedir. Ag cevherlerinde daha yüksek oranlarda Arjantit/Akantit minerallerinin

varlığı dikkat çekmektedir. Pirarjirit ve prustit mineralleri gümüş cevherlerinde bulunan en önemli gümüş mineralleridir (Gottlieb, 1993; Çilingir, 1996; Habashi, 1997).

Tablo 2. Altının doğada bulunuşu (Gasparrini, 1993; Gottlieb, 1993; Çilingir, 1996)

Mineral adı	Formül	Yoğunluğu gr/cm ³	Sertlik Mohs	Au %
Nabit altın	Au	15,3–19,3	2,5	75–100
Elektrum	Au–Ag	–	–	50–75
Petzit	(Au–Ag)Te ₂	8,7–9,3	2,5	75
Kalaverit	AuTe ₂	9–9,4	2,5	43
Silvenit	AuAgTe ₄	8–8,3	1,5–2	24
Nagyagit	Pb ₅ Au(Te,Sb) ₄ S ₆	6,8–7,5	1–1,5	13–6
Fraibergit	(Au,Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	4,8–5	3,5	28–36

Tablo 3. Doğada bulunan bazı gümüş mineralleri (Goetlieb, 1993; Çilingir, 1996)

Mineral adı	Formül	Yoğunluğu gr/cm ³	Sertlik Mohs	Ag %
Nabit gümüş	Ag	10–11,1	2,5	100
Aurian Gümüş	Au–Ag	–	–	80–90
Arjantit/Akantit	Ag ₂ S	7,3	2–2,5	87
Prustit	Ag ₂ AsS ₃	5,6	2,5–3	64,5
Pirarjerit	Ag ₂ SbS ₃	5,8	2,5–3	59,8
Stefanit	5Ag ₂ S.Sb ₂ S ₃	6,2–6,3	2,5–3	68,3
Klorajerit	AgCl	5,6	1,5	75
Bromajerit	AgBr	5,8–6	2	75
Embolit	Ag(Cl, Br)	5,8–6	1,5	65
Ag tetrahedrit	(Ag, Cu) ₁₀ (Fe, Zn) ₂ Sb ₄ S ₁₃	–	–	<20
Polibazit	(Ag, Cu) ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	6–6,2	1,5–2	58–74
Pearceite	(Ag, Cu) ₁₆ As ₂ S ₁₁	6,15	3	55–77
Jalpait	(Ag _{1,66} Cu _{0,54})S	6,82–6,85	2,5	73
Arjantopirit	AgFe ₂ S ₃	4,25–4,27	3,5–4	34
Diskrazit	Ag ₃ Sb	9,4–10	3,5–4	73
Allarjantum	Ag ₆ Sb	10–10,12	4	84
Antimonlu Gümüş	Sb–Ag	–	–	95

1.1.2. Altın ve Gümüşün Kullanım Alanları ve Ekonomi İçin Önemi

Altın'ın kullanım alanları; süs eşyası, dişçilik alaşımları, resmi paralar, elektrik–elektronik sanayi, özel yatırım amaçları, madalyalar, hatıra paralar ve çeşitli endüstriyel dekorasyonlar olarak sıralanabilir. Altın; stratejik bir rezerv tutma aracı olup her an nakde çevrilebilmektedir (URL–4). Tablo 4'te ülkelerin merkez bankalarında altın olarak tutulan rezerv miktarları ve bu miktarların toplam rezerve oranları % olarak özetlenmiştir. Tablo incelendiğinde en yüksek altın rezervinin 8.133,5 ton ile ABD'de bulunduğu görülmektedir. ABD'ni azalan miktarlar ile Almanya, Fransa, İtalya, İsviçre ve Hollanda gibi AB üyesi ülkelerle Çin, Rusya ve Japonya gibi gelişmiş ülkeleri takip etmektedir.

Tablo 4. Ülkelerin merkez bankalarında altın rezerv miktarı ve oranları (2016) (URL–5; 6)

Ülke	Ton, Au	%, Rezerv	Ülke	Ton, Au	%, Rezerv
A.B.D.	8.133,5	72	Avusturya	280,0	43
Almanya	3.381,0	66	Belçika	227,4	32
IMF	2.814,0	B.Y.	Kazakistan	221,8	27
İtalya	2.451,8	64	Filipinler	195,8	8
Fransa	2.435,6	60	Ermenistan	173,6	4
Çin	1.762,3	2	Tayland	152,4	3
Rusya	1.415,0	13	Singapur	127,4	2
İsviçre	1.040,0	6	İsveç	125,7	7
Japonya	765,2	2	Güney Afrika	125,2	9
Hollanda	612,5	55	Meksika	121,4	2
Hindistan	557,7	5	Libya	116,6	5
Türkiye	515,5	16	Yunanistan	112,6	64
Avrupa Merkez Bankası	504,8	24	Uluslararası Ödemeler Bankası	108,0	B.Y.
Tayvan	423,6	3	Güney Kore	104,4	1
Portekiz	382,5	67	Romanya	103,7	9
Venezuela	361,0	66	Polonya	102,9	4
Arabistan	322,9	2	Irak	89,8	5
İngiltere	310,3	8	Avustralya	79,9	6
Lübnan	286,8	20	Kuveyt	79,0	9
İspanya	281,6	18	Endonezya	78,1	3
			Toplam	31.461,2	

Şekil 1’de ise Dünya’da merkez bankalarında tutulan altın rezervlerinin kişi başına düşen oranları görülmektedir (URL–5). Kişi başına rezerv tutma bakımından en yoğun olan ülkelerin başında ABD ve Avrupa ülkeleri gelmektedir (URL–6). Veriler Türkiye özelinde incelendiğinde ülkemizin 515,5 ton Au rezervine sahip olduğu (Tablo 4) ve kişi başına yaklaşık olarak 6,51–6,54 g Au rezervinin düştüğü hesaplanmaktadır.

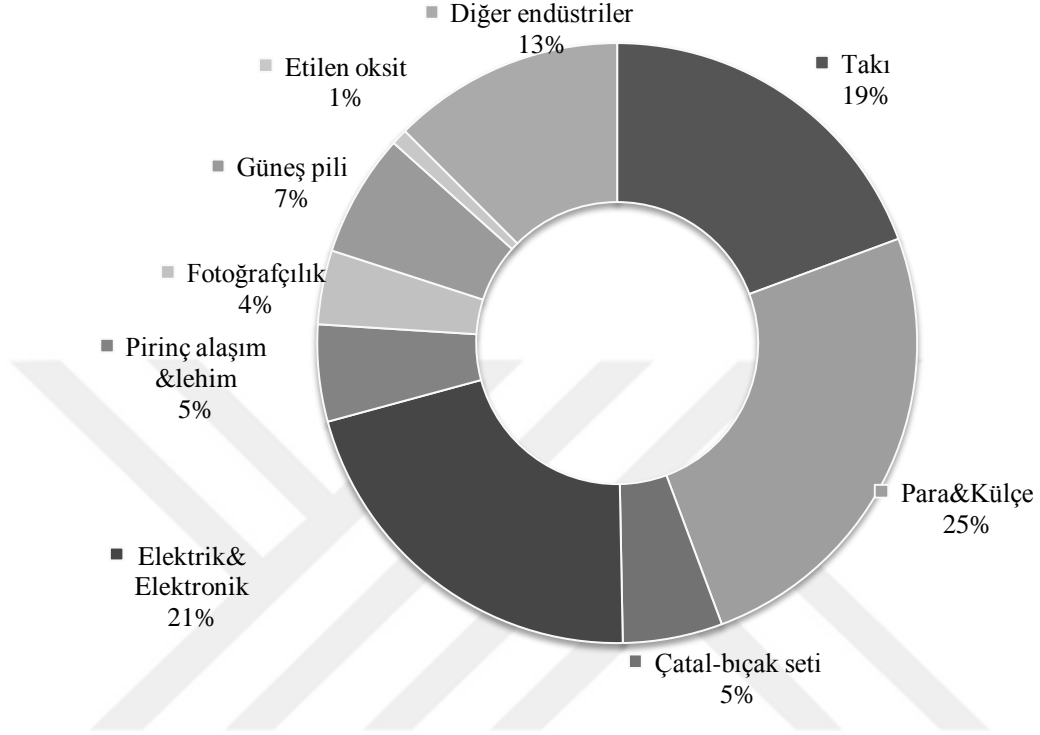


Şekil 1. Dünya kişi başına tutulan altın rezervlerinin değişimi (URL–5)

Gümüş; para ve mücevher yapımında ve evsel eşya üretiminde çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Günümüzde bu alanlara ek olarak tıp, fotoğrafçılık, dişçilik, kaplama ve elektrik–elektronik sanayinde uygulama alanları bulmuştur (Habashi, 1997). Günümüzde takı sektöründe, farklı ayarlarda gümüş bakır alaşımları olarak üretilip levha, bant, tel, çubuk ve profil formlarında kullanılmaktadır (W.S.S., 2016).

Gümüşün sırasıyla para ve külçe üretiminde %25, elektrik–elektronik endüstrisinde %21 ve mücevher üretiminde ise %19 oranlarında kullanıldığı görülmektedir. Kullanılan diğer temel alanların ise güneş pili üretimi, gümüş eşya üretimi, pirinç alaşımları, lehim endüstrisi, fotoğrafçılık ve etilen oksit üretimi sektörlerinin olduğu görülmektedir (Şekil 2). Takı olarak kullanımı 2006 yılında 174,5 milyon ons seviyelerinde iken 2015 yılında 226,5 milyon ons seviyelerine çıkmıştır. Gümüş eşya endüstrisindeki kullanımı ise 62,9 milyon ons civarında bulunmaktadır (Tablo 5). Madeni para ve madalya üretimi, fiziksel ve borsa altındaki ticari külçeleri (ETP=exchange traded products) olarak tanımlanabilen yatırımlarda

kullanımının toplamı 2006 yılında 50,7 M ons değerinden; 2015 de 292,3 M onsa yükselerek rekor değere ulaşmıştır (W.S.S., 2016).



Şekil 2. Gümüşün 2015 yılında kullanım alanlarına göre % kullanım oranları (W.S.S., 2016)

Gümüşün; fotoğraf ve röntgen filmi endüstrisinde kullanımı 2006 yılında 142,2 milyon ons seviyelerinde iken 2015 yılı sonrasına gelindiğinde 46,7 milyon onsa düşmüştür. Bu endüstrinin yerini, günümüzde fotovoltaiik güneş pili (PV) üretim endüstrisi almaya başlamıştır (URL-7). Güneş paneli endüstrisi 2006 yılında 1–2 gigawatt seviyesinde iken 2014 yılında 60 gigawatt seviyesine kadar ulaşmıştır. Gerekli olan gümüş de 2015 yılında 77,6 milyon ons seviyelerine çıkmıştır (Tablo 5) (W.S.S., 2016).

Etilen oksit; antifriz, polyester ve deterjan gibi ürünlerin üretiminde kritik bir hammaddedir (W.S.S., 2016). Gümüş ise etilen oksit üretiminde etilenin oksitlenmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır (URL-8). Dünya genelinde incelendiğinde; 2006 yılında bu alanlarda 6,6 milyon ons civarında kullanılan gümüş, 2015 yılında yaklaşık 10,2 milyon ons değerine kadar yükselmiştir. Pirinç alaşım ve lehim imalatında kullanılan gümüş miktarı ise 50–60 M ons seviyelerinde değişim göstermektedir. Sonuç olarak son yıllarda; para, külçe ve mücevher üretiminde, güneş pili ve etilen oksit üretim endüstrisinde gümüş

kullanımının artış gösterdiği, fotoğrafçılık ve diğer endüstri alanlarında ise düşüşlerin gerçekleştiği görülmektedir. (W.S.S., 2016).

Tablo 5. Dünya Gümüş talebinin türlerine ve yıllara göre değişimi (W.S.S., 2016)

(Milyon Ons)	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mücevher üretimi	174,5	182,3	177,6	176,9	190,0	187,9	185,4	217,8	224,0	226,5
Para ve Külçe üretimi	50,7	56,1	192,3	91,6	144,4	210,4	160,5	242,1	236,1	292,3
Gümüş eşya üretimi	62,1	60,2	58,4	53,2	51,6	47,2	43,7	58,8	60,7	62,9
Endüstriyel üretim										
Elektrik Elektronik	242,3	262,5	271,7	227,4	301,2	290,8	266,7	266	263,4	246,7
Pirinç ve lehim	54,7	58,3	61,6	53,6	60,9	62,7	60,6	63,2	66,1	61,1
Fotoğrafçılık	142,2	117	98,2	76,4	67,5	61,2	54,2	50,5	48,5	46,7
Güneş pili	–	–	–	–	–	75,8	62,9	62,5	63,2	77,6
Etilen oksit	6,6	7,9	7,4	4,8	8,7	6,2	4,7	7,7	5,0	10,2
Diğer endüstriler	203,1	215,3	217,9	180,4	212,1	179,4	165,8	169,3	165,1	146,4
Toplam Talep	936,2	959,6	1.085,1	864,3	1.036,4	1.121,6	1.004,5	1.137,9	1.132,1	1.170,4

Gümüş sağlık sektöründe; yanık kremleri, dezenfektan, protez, diş macunu, diş dolgusu ve implant üretimi gibi pek çok alanda kullanım alanı bulmuştur (Habashi, 1997, URL-9). Medikal olarak; cıva bileşikleri gibi davranan gümüş, çok az toksik etkiye sahiptir. Mukoza membranı boyunca gümüş bileşiklerinin emilimi gerçekleştiğinden özellikle tiroit dezenfektanı olarak kullanılır. Gümüş ve gümüş alaşımlar, özellikle kafatası cerrahisinde/proteizde kullanılabilir. Gümüş teller dokuların birbirine bağlanmasında kullanılır. İmplantlarda da daha ince şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Belli bir miktardan fazlasının toksik etkiye sebep olmasına rağmen az miktarda kullanılması durumunda ise faydalı olduğu ve bu antiseptik özelliği açısından önemli bir metal olduğu düşünülmektedir. Diş hekimlerinin kullanmış olduğu gümüş-kalay alaşımlı amalgam dolgular da diş boşluklarını doldurmada önemli bir yere sahip olmuştur. Bu alaşım; \geq %40 gümüş, \leq %32 kalay, %30 bakır, %2 çinko ve %3 cıvadan oluşmaktadır (Habashi, 1997).

Türkiye’de gümüş; mücevher ve gümüş eşya üretimi, elektrik–elektronik eşya üretimi ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Tablo 6). Toplam olarak gümüş kullanımının 6 ile 10 M ons aralığında değişim gösterdiği görülmektedir. En fazla kullanılan sektörün 2015 yılına göre 4,4 M ons ile mücevher üretim endüstrisi olduğu, gümüş eşya ve elektrik–elektronik endüstrisinde de 1–2 M ons civarında tüketim değerlerinin oluştuğu görülmektedir (W.S.S., 2016).

Tablo 6. Türkiye gümüş tüketiminin sektörlere göre dağılımı ve yıllara göre değişimi (W.S.S., 2016)

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mücevherat	4,8	4,1	4,5	3,9	3,4	3,1	3,4	4,0	4,8	4,4
Gümüş eşyalar	2,4	2,1	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	1,2	1,4	1,5
Elektrik–Elektronik	1,0	1,1	1,1	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0
Endüstriyel uygulamalar	1,6	1,6	1,6	1,3	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5	1,6
TOPLAM	9,8	8,9	9,4	7,9	7,2	6,9	6,8	7,6	8,7	8,5

Ülkemiz kullandığı gümüşün tamamına yakını külçe ithalatı olarak gerçekleştirmektedir. İnce gümüş, hurda ve dore gümüş toplamı olarak gümüş ithalatının her yıl %9 artış göstererek 9,2 M ons’a yükseleceği tahmin edilmektedir. Ülkemiz gümüş ithalatının %72’sini 5,7 M ons ile İsviçre’den karşılamıştır. Kalan miktar ise Fas, Polonya ve Hong Kong’tan temin edilmiştir (W.S.S., 2016).

1.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Altın–Gümüş Üretimleri

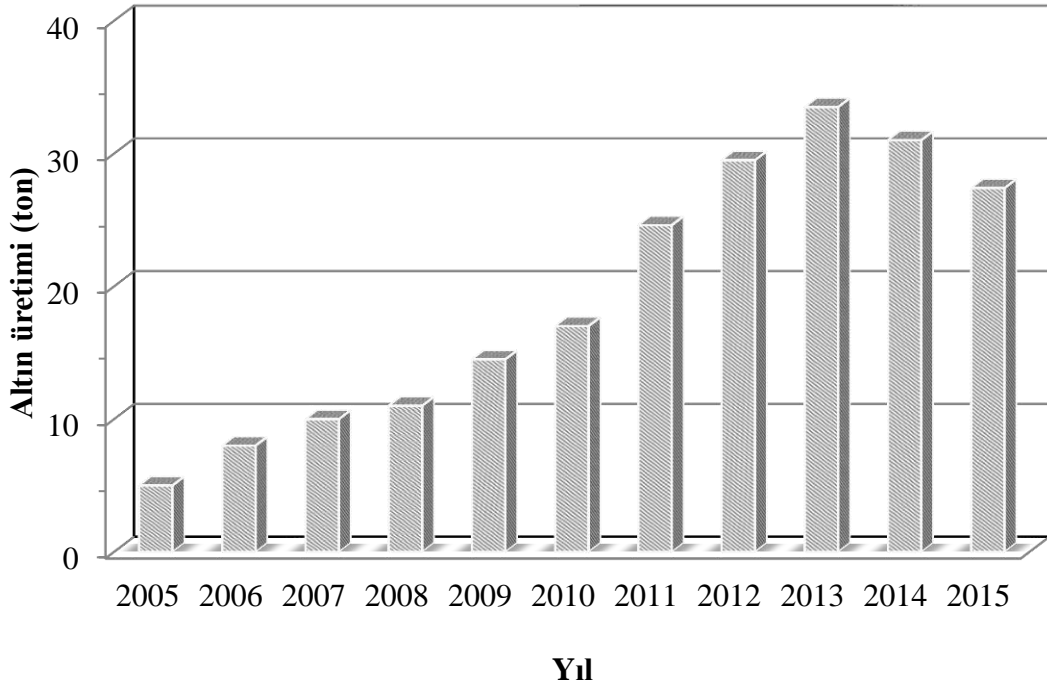
Türkiye 2005–2015 yılları arasında 211,5 ton civarında altın üretimiyle Avrupa ülkeleri arasında ciddi anlamda yükselme göstermiştir (URL–10). Türkiye’nin 2005 yılında 5 ton civarında olan altın üretiminin her yıl artış göstererek 2013 yılında 30 tonun üzerine çıkmıştır (Şekil 3).

Altın madenciliğine yapılan yatırımların artışı ile üretim miktarlarının artmaya devam edeceği öngörülmektedir. Altın asırlardan beri ülkeler için bir güç gösterisi halini almıştır (URL–11; 12). Altın sektöründe söz sahibi olan ülkelerin başında Çin 460,3 ton ile ilk sırada gelmektedir. Bu ülkeyi Avustralya, Rusya ve Amerika izlemektedir. Türkiye ise;

altın üretiminde 27,4 tonluk üretimiyle orta seviyelerde bulunduğu görülmektedir (Tablo 7).

Tablo 7. 2015 yılında ülkelere göre altın üretimi (ton) (URL-11)

Ülke	Üretim, Ton	Ülke	Üretim, Ton
Çin	460,3	Sudan	34,6
Avustralya	273,8	Dominik	33,7
Rusya	268,5	Moğolistan	32,8
ABD	214,0	Türkiye	27,4
Peru	170,5	Zimbabve	24,8
Güney Afrika	167,5	Gine	23,5
Kanada	157,2	Venezuela	22,2
Meksika	133,2	Fildişi Sahili	21,6
Endonezya	113,0	Kırgızistan	18,7
Brezilya	95,0	Surinam	17,6
Gana	94,7	Guyana	17,6
Özbekistan	85,5	Ekvator	15,2
Kazakistan	63,7	Mısır	13,7
Arjantin	63,5	Etiyopya	12,6
Papua Yeni Gine	58,4	Yeni Zelanda	11,7
Tanzanya	51,7	İran	11,0
Mali	50,1	Moritanya	9,0
Kolombiya	44,0	Finlandiya	8,4
Filipinler	41,1	Nikaragua	8,3
Şili	41,1	Japan	7,0
Kongo Cumhuriyeti	39,7	Senegal	6,7
Burkina Faso	36,5	İsveç	6,2
		TOPLAM	3.107,3

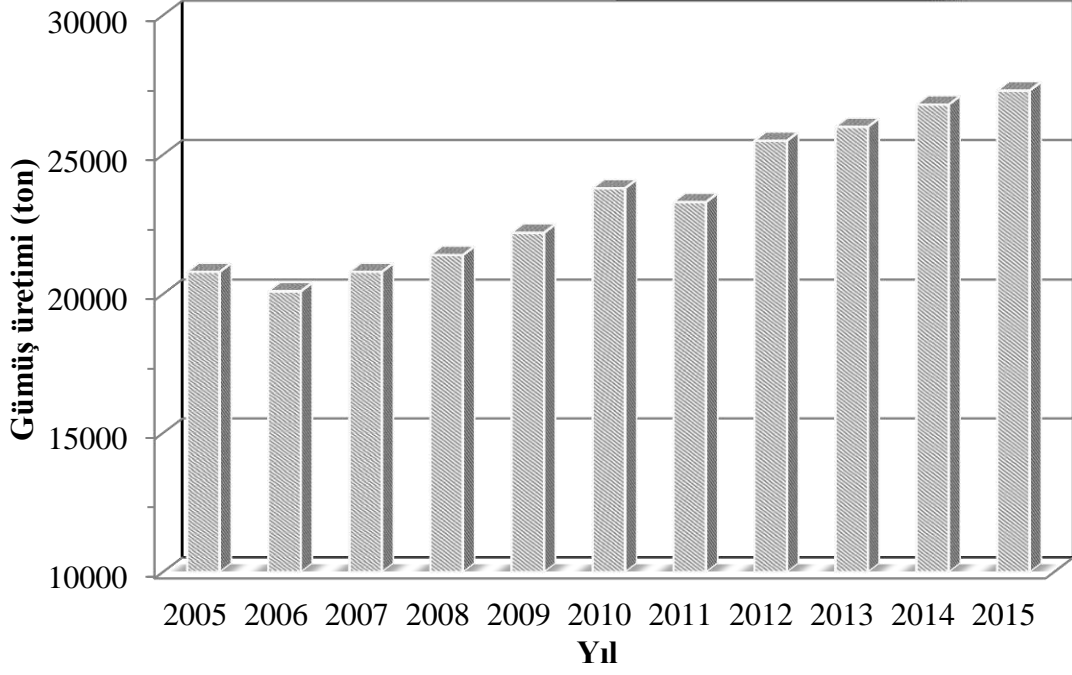


Şekil 3. 2005–2015 arası Türkiye altın üretimi (URL–10)

Dünya gümüş üretimi 2015 yılında 886,7 milyon ons 'dur. Yıllara göre gümüş üretimi 2006 yılından sonra artış eğilimi göstermektedir. 2015 yılında da bu artışın sonucu olarak 20.000 ton seviyesinden 27.300 ton seviyesine ulaşmıştır (Şekil 4). Bu artışın sebebi; yeni projeler ve onların önemli katkılarının üretimi de etkilemesidir.

2014 yılında Dünya gümüş üretimi incelendiğinde ise; Şili, Arjantin ve Peru'da önemli gelişmeler olduğu görülmektedir (URL–13). Gümüş üretici ülkelerin listelendiği Tablo 8 incelendiğinde ise Meksika'nın 189,5 milyon ons (5.372,23 ton) ile 2015 yılında lider konumda olduğu görülmektedir (W.S.S., 2016).

Türkiye gümüş üretiminin yıllara göre değişimi; maden üretimi ve hurdalardan geri kazanım miktarlarına göre Tablo 9'da verilmiş olup, 2015 yılında maden üretiminin 6,5 M ons ve geri dönüşüm gümüş üretiminin ise 1,7 M ons olarak gerçekleştiği görülmektedir. Ülkemizin gümüş üretiminin %80'e yakın kısmını Kütahya Gümüşköy'de faaliyet gösteren ETİ Gümüş A.Ş. tarafından gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4. Dünya gümüş üretiminin yıllara göre değişimi (URL-13)

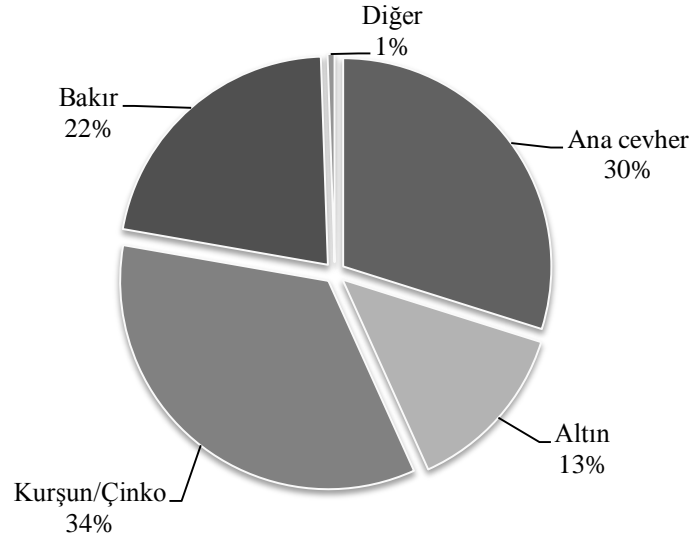
Tablo 8. Gümüş üretici ülkeler ve üretim miktarları (2015) (W.S.S., 2016)

Ülke	M ons, Ag	Ülke	M ons, Ag
Meksika	189,5	Guatemala	27,7
Peru	135,9	Kazakistan	17,3
Çin	109,1	İsveç	15,9
Rusya	50,5	Kanada	12,2
Avustralya	50,3	Hindistan	12,0
Şili	48,4	Endonezya	9,8
Bolivya	42,0	Fas	9,5
Polonya	41,5	Türkiye	6,5
A.B.D.	35,4	Dominik	4,1
Arjantin	34,7	Ermenistan	3,7
Diğer ülkeler	30,6	Toplam	886,6

Tablo 9. Türkiye’de 2006–2015 yılları arasında gümüş üretimi (M ons) (W.S.S., 2016)

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Geri kazanım	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,2	1,0	1,0	1,5	1,7
Madencilik	4,9	6,5	9,0	11,4	11,3	8,1	6,3	5,0	5,1	4,8
TOPLAM	6,0	7,5	10,1	12,5	12,3	9,3	7,3	6,0	6,6	6,5

Gümüşün ana ürün olarak cevherden üretilen miktarı 264,7 M ons olup toplam üretimin %30’unu oluşturmaktadır. Yan ürün olarak altın ile birlikte 118,8 M ons, kurşun/çinko ile birlikte 305,8 M ons, bakır ile beraber 192,5 M ons ve diğer metaller ile birlikte 4,8 M ons gümüşün kazanıldığı görülmektedir (Şekil 5)



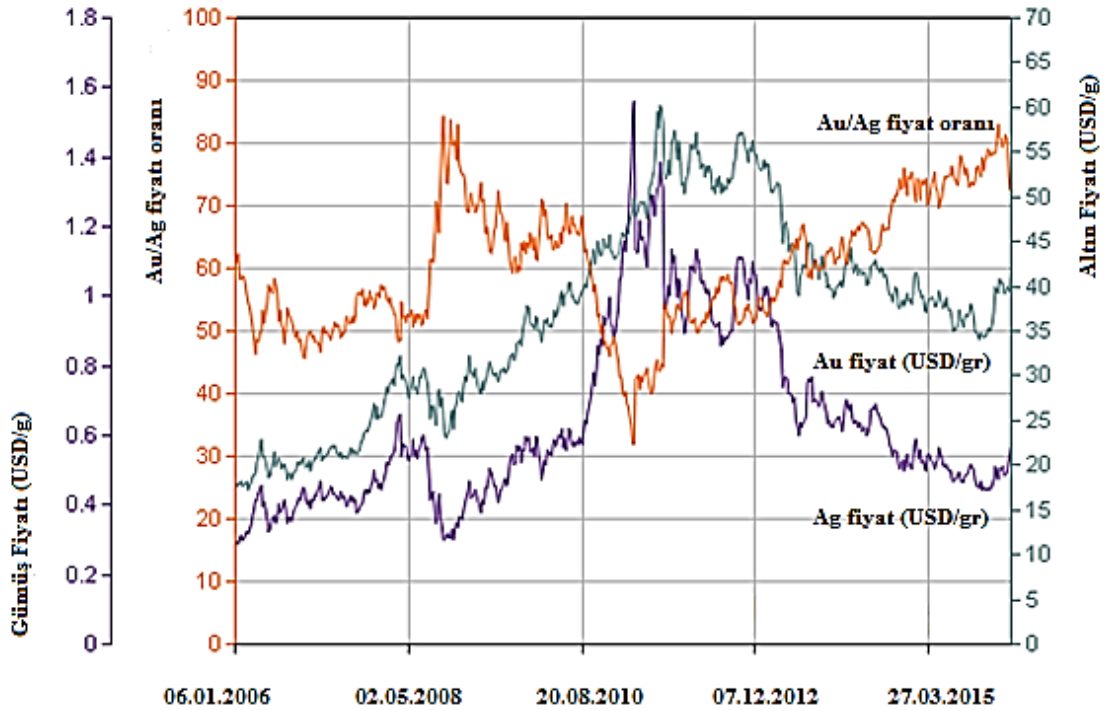
Şekil 5. Gümüşün 2015 yılı ana cevherden ve diğer metallerle birlikte kazanılma yüzdesi (W.S.S., 2016)

Tablo 10’da gümüş üretim maliyetlerinin yan ürün ve ana ürün olarak değişimleri görülmektedir. Üretim maliyetinin yan ürün olarak elde edilmesi durumunda düşük olduğu, ana ürün olarak elde edilmesi durumunda ise ayrıca yatırım maliyetinde eklendiği görülmektedir. Genel olarak ortalama gümüş fiyatının gümüş üretim maliyetlerine göre değişmekte olduğu görülmektedir (W.S.S., 2016).

Tablo 10. Gümüş üretim maliyetinin ve satış fiyatının yıllara göre değişimi (US\$/ons)

	2012	2013	2014	2015
Üretim Maliyeti (yan ürün)	9,19	9,18	6,87	6,66
Üretim Maliyeti (ana ürün)	–	–	10,44	9,60
Üretim Maliyeti (ana ürün) + yatırım maliyeti	–	–	13,14	11,74
Ortalama Gümüş Fiyatı	31,15	23,79	19,08	15,68

Şekil 6'da 2006 yılından itibaren, Au–Ag fiyatlarının ve birbirlerine oranlarının değişimleri gösterilmektedir. Değişimler incelendiğinde genellikle altın ve gümüş fiyatlarının benzer şekilde artış ve düşüş gösterdiği görülmektedir. 2008–2010 yılları arasında gümüş fiyatlarında altına göre daha düşük olduğu görülse de 2010–2012 yılları arasında bu durumun tersine döndüğü gözlenmektedir. Au/Ag fiyat oranının genel olarak 40–80 arasında dalgalanma göstermektedir (URL–14).



Şekil 6. 10 yıllık altın ve gümüş fiyatlarının değişimleri (URL–14)

1.1.4. Rezervler ve Dağılımları

Dünya toplam işletilebilir altın rezervinin 56.700 ton civarında olduğu rapor edilmektedir (Tablo 11). Rezervin yaklaşık %50'ye yakını G. Afrika, ABD, Çin, Avustralya, Kanada ve Peru'da bulunmaktadır. USGS tahminlerine göre 2015 yılı dünya altın üretimi ise 3.000 ton civarında olup üretimin %51 kadarı bu altı ülkede arasında paylaşılmaktadır (URL-15; 16; 17; 18).

Tablo 11. 2015 yılında Dünya altın rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (URL-16 ve 17; Yiğit, 2015)

Ülke	Ton	%
Avusturalya	9.100	16,05
Rusya	8.000	14,11
Afrika	6.000	10,58
A.B.D.	3.000	5,29
Endonezya	3.000	5,29
Peru	2.800	4,94
Brezilya	2.400	4,23
Kanada	2.000	3,53
Çin	1.900	3,35
Özbekistan	1.700	3,00
Meksika	1.400	2,47
Gana	1.200	2,12
Papua Yeni Gine	1.200	2,12
Türkiye	729	1,29
Diğer ülkeler	12.271	21,64
Toplam	56.700	100

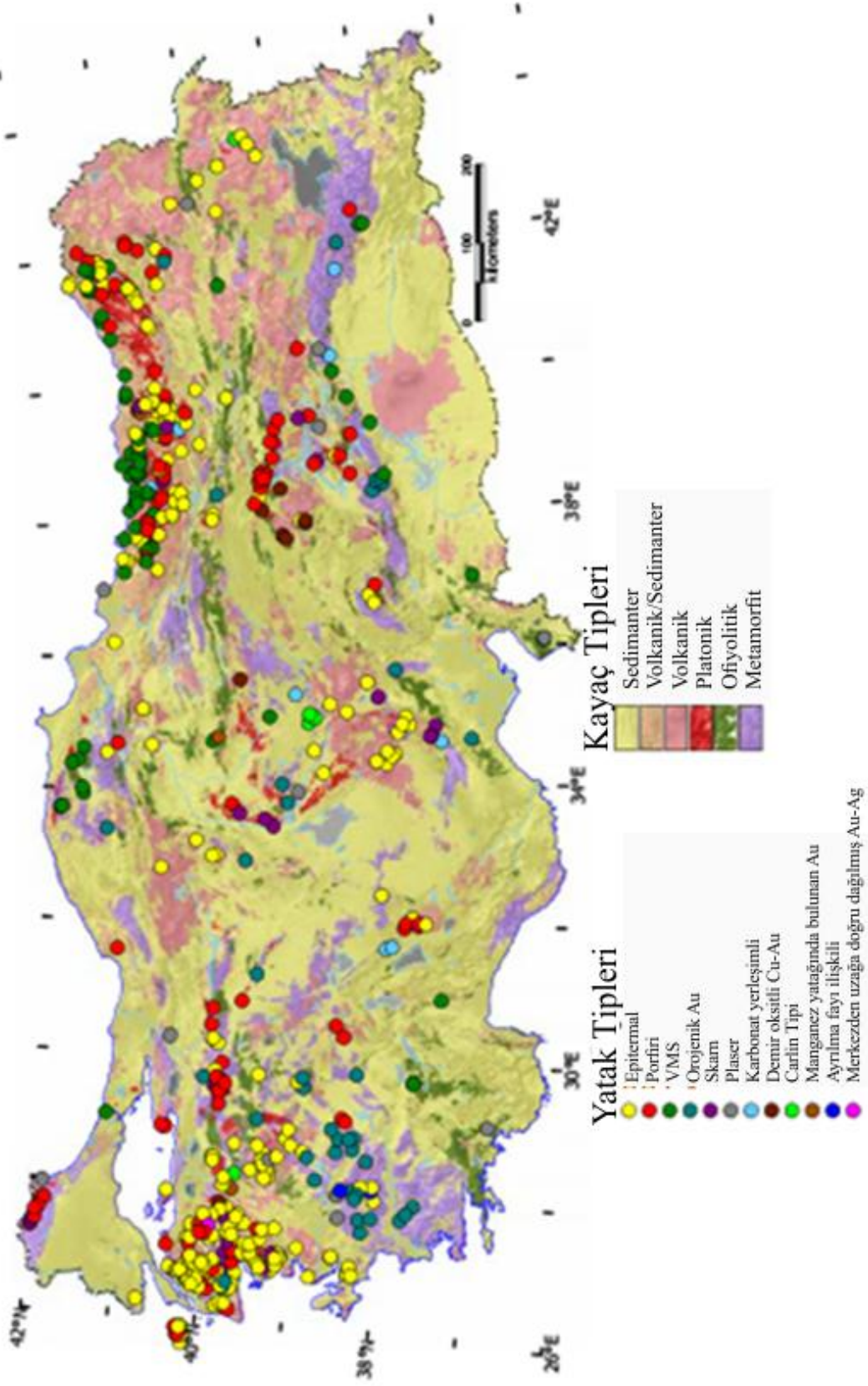
Türkiye'deki altın yatakları; Cu-Pb-Zn yataklarına bağlı zenginleşmeler, epitermal oluşumlar, ultramafik kayalarda listvenitik oluşumlar ve plaser tipi oluşumlar şeklinde gruplanabilir. Altın içeriği yüksek masif sülfid yatakları arasında Küre Bölgesi bakır yatakları bulunmaktadır. Volkanik kayalara bağlı epitermal altın oluşumların tipik örnekleri, Çanakkale, Balıkesir, İzmir ve Gümüşhane illeri çevresinde yaygın olup, Çanakkale-Madendağı ve Kartaldağı, Balıkesir-Havran-Karalar/Küçükdere ve İzmir Arapdağ, Gümüşhane-Mastra ve Kaletaş yatakları bu tip oluşumların tipik örnekleri

arasındadır. Gümüşhane bölgesindeki yataklar Carlin tipi altın yataklarının tipik örnekleri olarak nitelenmektedir. Metamorfitletlerdeki arsenopirit damarları şeklindeki hidrotermal altın yataklarının örnekleri ise; Menderes masifi metamorfitletlerinde gözlenmektedir. Altın içerikleri yüksek olmakla birlikte, çok küçük boyutlu oluşumlardır. İzmir–Ödemiş–Bayındır, Küre, Zeytinlik, Yılanlıkale, Kula, Alaşehir, Çine, Koçarlı, Eşme yörelerinde gözlenmektedir. Ülkemizde ultramafik kayalar içindeki listvenitlerle ilişkili altın zenginleştirmelerine örnek olarak; Kütahya–Dağardı–Örencik, Kütahya–Gediz–Muratdağı, Bursa–İnegöl–Sülüklügöl, Eskişehir–Sivrihisar–Karakaya, Erzurum–Narman ve Kars–Kağızman yörelerindeki oluşumlar verilebilir.

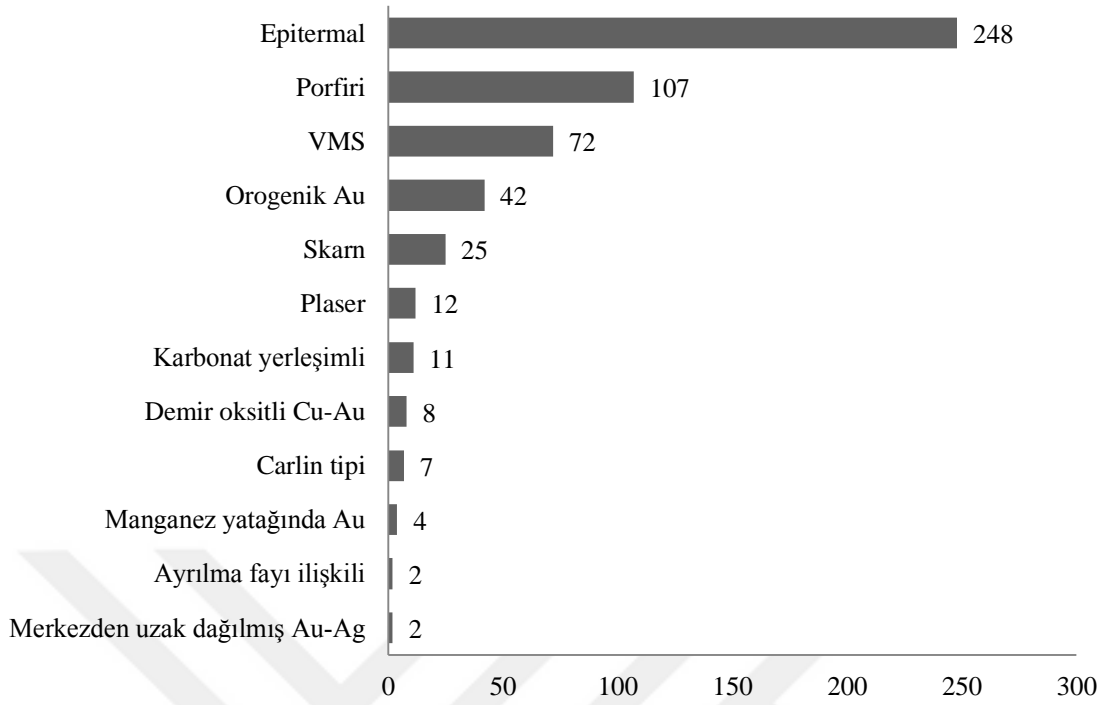
Plaser tipi yataklara örnekler ise; Manisa–Salihli–Sartçayı, Kırklareli–İğneada–Mertgözü, Hatay–Kisecikçayı ve Muğla–Fethiye–Nifçayı oluşumlarıdır. Batı Anadolu’daki plaser yataklara Menderes masifi metamorfitletlerinde altın damarları kaynak oluştururken, Hatay yöresinde ofiyolitleri kesen kuvars diyoritik sokulumlarla ilişkili, altın damarlarının kaynak olduğu düşünülmektedir. Bolkaradağ bölgesinde karstik mağaralar içinde smitsonit ve serüzit ile birlikte gelişmiş altın zenginleştirilmeleri bilinmektedir. Bu yataklar büyük olasılıkla kimyasal kalıntı tipi süreçlerle zenginleşmiş oluşumlardır. Ayrıca bu oluşumlardan türemiş akarsu yatakları içinde zenginleşmeleri ile oluşmuş, plaser tipi oluşumlarda gözlenmektedir (Gökçe, 2000).

80’li yılların ortalarında yapılan Maden Kanunu değişikliği ile uluslararası maden arama şirketleri tarafından modern usullerle altın arama çalışmalarının yaygınlaşması sağlanmış olup ülkemizin altın kaynaklarının son on yılda 2,5 katı kadar artmasına sebep olmuştur. Ülkemizde halen Kışladağ, Çöpler, Efemçukuru, Ovacık, Çukuralan, Mastra, Kaymaz, Himmetdede, Bolkaradağ, Sart ve Midi yataklarında aktif olarak altın madenleri işletilmektedir. Fizibilite çalışmaları yapılmış altın projeleri ise Mollakara, Öksüt, Yenipazar, Ağrı Dağı, Kirazlı, Kızıltepe ve Altıntepe projeleridir. Bu durum Türkiye’nin geleceğin büyük altın üreticilerinden biri olmaya aday olduğunu göstermektedir.

Türkiye’de günümüze kadar 540 adet altın yatağı ve oluşumu rapor edilmiştir (Şekil 7). Bu altın oluşumları çoğunluk sırasına göre; epitermal, porfiri, volkanik ilişkili masif sülfid (VMS), orojenik altın ve skarn tipi altın yataklarıdır. Bu 5 ana yataklanma tipi ülkemizin altın oluşumlarının yaklaşık %91 kadarını içermektedir. Bu altın yatakları haricinde ayrıca plaser tipi yataklar, karbonat yerleşimli, demir oksitli Cu–Au yatakları, Carlin tipi, manganez yatağında bulunan Au, ayrılma fayı ilişkili ve merkezden uzağa dağılan Au–Ag içeren yataklar bulunmaktadır (Şekil 8) (Yiğit, 2015).



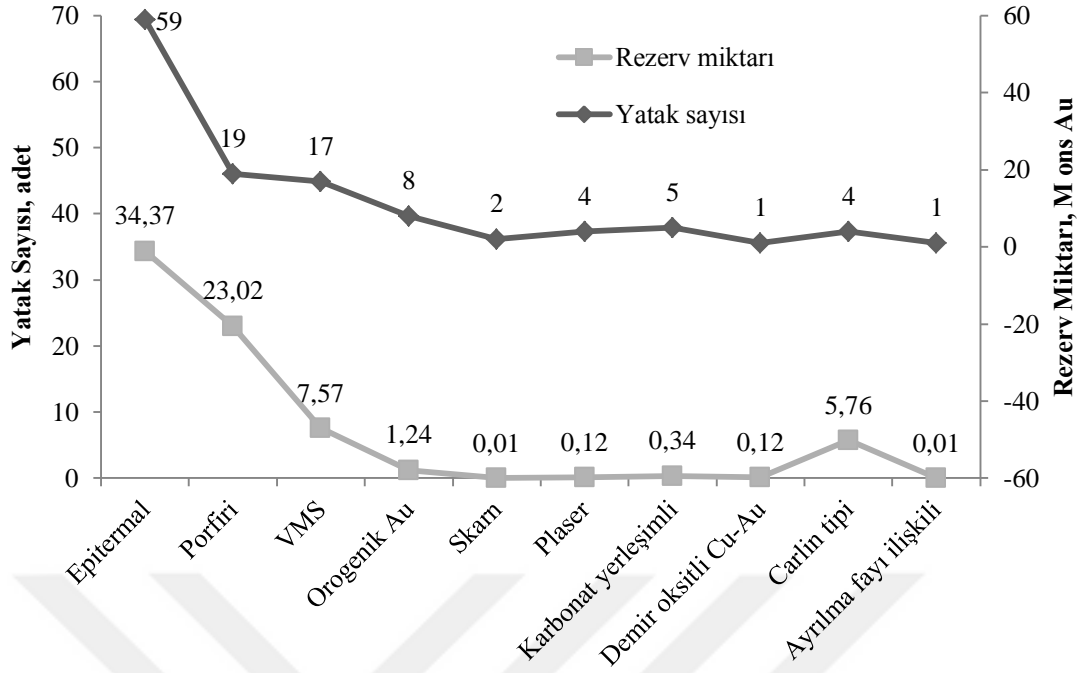
Şekil 7. Türkiye'nin bilinen altın yataklarının dağılımı (Yiğit, 2015).



Şekil 8. Türkiye’de bulunan 540 adet altın yatağının dağılımları (Yiğit, 2015)

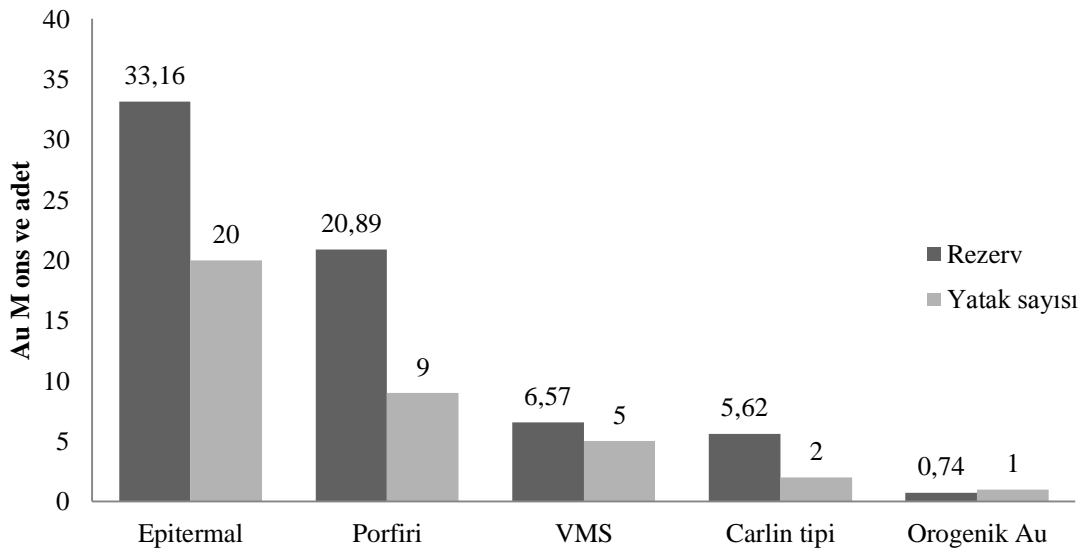
Türkiye’de 540 adet altın potansiyel yatağı bulunmasına rağmen bunun sadece 120 tanesi günümüzde altın rezervi ve/veya kaynağı olarak kabul edilmektedir (Şekil 9). Bu yatakların toplam altın rezervi ve potansiyeli 72,54 M ons (2.256 ton)’dur. Bu ekonomik yatakların çoğunluğunu porfiri, epitermal, metamorfizmanın yanı sıra volkanik ilişkili masif sülfid (VMS) içeren Kuruko ve Cyprus tipi yataklar, Carlin tipi ve mezotermal içerikli orojenik tip yataklar oluşturmaktadır. Bu yatakların porfiri ve epitermal yatak tipli olanları Türkiye’nin altın rezervinin yaklaşık %80’ini sağlamaktadır.

Bu toplam potansiyelin sadece %32’sinin 23,5 M ons (729 ton) rezervi ile mevcut durumda işletilebilir altın rezervini oluşturmakta olması altının geleceği açısından umut vericidir (AMD, 2011). Bu rezervin 16,4 M ons’ luk kısmı (510 ton) her biri 1 M ons’ tan büyük 5 altın yatağında bulunmaktadır. Türkiye’nin toplam potansiyelinin 66,98 M ons (2093) ile %92’lik kısmını 0,32 M ons (10 ton) ve daha büyük rezerve sahip 37 adet yatak oluşturmaktadır (Şekil 10). Bu yatakların %49,51’ini 9 yatakla porfiri oluşumlar, %31,19’unu 20 yatakla epitermal oluşumlar, %9,81’ini VMS tipi yataklar, %8,39’unu Carlin tipi yataklar ve %1,10’ini ise orojenik Au yatakları oluşturmaktadır (Yiğit, 2015).



Şekil 9. Türkiye'nin bilinen (120) altın yatakları ve sayılarının dağılımları (Yiğit, 2015)

Türkiye'deki altın yataklarının sadece 17'si 1 M ons (25,4 ton) daha fazla altın rezervine sahiptir. Bu yataklar büyüklük sırasına göre Kışladağ, Çöpler, Mollakara, Halılağa, Çukuralan, Efemçukuru, Hot Maden, Konak, Ağrı Dağı, Yenipazar, Akbaştepe, Cevizlidere, Öksüt, Korudanlık, Cerattepe, Taç ve Turplu olarak verilebilir (Yiğit, 2015).

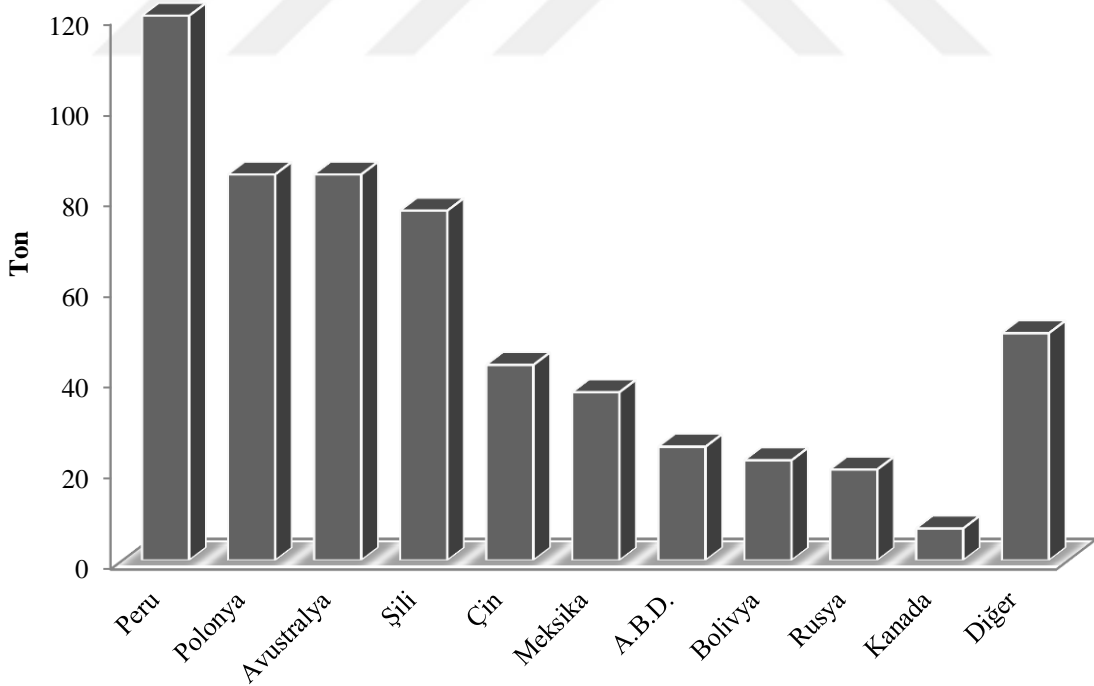


Şekil 10. Türkiye'nin rezervini oluşturan yatakların dağılımı ve rezerv miktarları

10 M ons' dan Au (311 ton) daha fazla rezerve sahip Kışladağ porfiri altın yatağı ve 4 M ons Au (128 ton) rezerv ile Çöpler porfiri/epitermal altın yatağı Türkiye'deki en büyük iki altın yatağıdır. Sadece bu iki yatak, dünya standartlarında önemli olan büyüklükte altın yataklarıdır (Yiğit, 2015).

Gümüş, pek çok maden için temel ürün olmasına rağmen, Pb–Zn, Cu, Au gibi madencilik ürünlerinden birincil yan ürün olarak elde edilmektedir. Dünyada polimetalik cevher yataklarından gümüş 2/3 oranında kazanılmaktadır. Gümüş içeren altının yanı sıra bakır, kurşun–çinko oluşumları gelecekteki Ag rezerv ve kaynaklarının önemli bir kısmını oluşturacaktır (W.S.S., 2016, URL–18)

Toplam rezervin, 2015 yılı itibariyle 571.000 ton olduğu Dünya gümüş rezervlerinin ülkelere göre dağılımları Şekil 11'de görülmektedir. Burada en yüksek oranda Peru'nun (%21,02) ve onu takiben Avustralya ve Polonya'nın (%14,88) geldiği görülmektedir (URL–19). A.B.D. ise 25.000 ton (%4,38) civarında gümüş rezervine sahiptir. Bu 10 ülke dışında dünyanın geri kalanı rezervin %8,76'sını oluşturmaktadır.



Şekil 11. Dünya gümüş rezervi (URL–19)

1993 yılına ait Türkiye gümüş rezervleri ve tenörleri Tablo 12’de görülmektedir (D.P.T., 2001). 2013 yılında MTA verilerine göre görünür+muhtemel metal Ag rezervinin 6062 ton değerlerinde bulunduğu bilgisine ulaşılmaktadır (URL-20). Tablo incelendiğinde, Türkiye’nin en önemli gümüş rezervinin Kütahya Gümüşköy’de bulunduğu görülmektedir. Bu sahadan sonra ise rezerv büyüklüklerine göre sırasıyla; Artvin-Cerrattepe (Fe şapka), Rize Çayeli, Balıkesir-Balya, Kastamonu-Küre, Giresun-Şebinkarahisar, Artvin-Cerrattepe (masif sülfid), Artvin-Seyitler, Sivas-İrmanlı, Niğde-Ulukışla maden sahaları gelmektedir. Türkiye’nin gümüş ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan Kütahya-Gümüşköy Tesisine, 2012 yılında Niğde-Ulukışla Bolkardağ Au-Ag Tesisi de katılmıştır (D.P.T., 2015).

Tablo 12. Türkiye gümüş rezervleri (D.P.T., 2001)

Yer	Rezerv (1.000 ton)	Tenör (gr/t)	Ag (ton)
Kütahya-Merkez-Gümüşköy	21.500	178	3.827
Artvin-Cerrattepe (Fe şapka)	7.300	145	1.058
Rize-Çayeli	10.600	68	721
Balıkesir-Balya	8.600	58	498
Kastamonu-Küre-Aşıköy	11.230	10	112
Giresun-Ş. Karahisar-Asarcık	2.068	50	103
Artvin-Cerrattepe (masif sülfid)	4.100	21	86
Artvin-Seyitler	1.485	37	55
Sivas-İrmanlı-Aktepe	500	103	51
Niğde-Ulukışla-Bolkardağ (I)	175	273	48
Niğde-Ulukışla-Bolkardağ (II)	152	140	21
Ordu-Ulubey-Akoluk	1.048	19	20
Artvin-Borçka-Akarşen	662	28	18
İzmir-Karşıyaka-Altıntepe	357	42,8	15
Balıkesir-Edremit-Altımoluk	242	25	6
Elazığ-Baskil-Nazaruşağı	49	4,2	0,21
İzmir-Ödemiş-Küre	96	1-3	0,1-0,28
Toplam			6.640

1.1.4.1. Niğde–Ulukışla–Bolkardağ–Madenköy Kompleks Madeni

Maden sahası Niğde şehir merkezine 58 km, Ulukışla ilçesine 17 km, Madenköy'e 800 m uzaklıkta bulunmaktadır. Orta Torosların en önemli cevherleşme yeri olan Bolkardağ da işletmeler muhtemelen eski Yunanlılara kadar uzanmaktadır. Zuhurlar NE–SW doğrultulu Bolkardağ'ın kuzey yamacında yer almaktadır. Aralıklı olarak 6–7 km kadar devam eden cevherleşmenin derinliği 550–600 m kadar olup en büyük zuhurlar antiklinalin eksenine yakın olmaktadır. Cevherleşme ile makaslama ve breşik zonların yakın ilişkisi belirgin olup hidrotermal–metazomatik oluşum söz konusudur (Aslaner, 1977).

Bölgede sülfürlü ve okside cevher olmak üzere iki tip cevherleşme bulunmaktadır. Cevherleşmenin birincil safhasını oluşturan sülfürlü cevherler, mermerler içinde damar ve tabakalanmaya paralel stoklar şeklinde gelişmiştir. Sülfürlü cevhere Kızıltepe, Sulumağara, Sulucadere ve yer yer de mağaralardaki okside cevherin derinliklerinde rastlanmıştır (Oelsner, 1938–a ve b). Sülfürlü cevher; galen, sfalerit, pirit, markazit, kalkopirit, Pb–Sb–Ag–sülfotuzları; gang mineralleri olarak da manganezce zengin ankerit, kalsit, dolomit ve az miktarda kuvars ile barit içermektedir (Acarkan, 1984).

Sülfürlü cevherin oksidasyon evrelerini geçirmesi sonucu oksitli cevher oluşmuştur. Bölgede büyük bir oksidasyon zonunun var olmasına rağmen gerçek bir yeraltı su seviyesi tam olarak belirlenmemektedir. Cevher yataklarındaki oksidasyon–sementasyon–primer zonlarının düşey konumda olmayıp, yatay olarak birbirinin yanında oluştuğu belirlenmiştir. Cevherin oksitlenmesi iki evrede gerçekleşmiştir. Birinci evredeki oksidasyon sırasında, galen ara faz olan kurşun–jarosite dönüşmekte, daha sonra bu jarosit de, anglezit ve limonite ayrılmaktadır. İkinci evrede ise bölgede etkin olan termal sular, genellikle gevşek yapıdaki okside cevheri mekanik yolla parçalamış ve başka yerlere taşıyarak boşluklara yığıştırmıştır. Yer altı su sisteminin etkisi ile taşınma ve depolanması farklı olan üç tip okside cevherin ayırt edilebileceği belirtilmiştir. Bunlar yerinde okside cevher, kimyasal yolla çökelmiş cevher ve gizli plaser (kırıntı) cevheridir.

Yerinde okside cevher; sülfürlü cevherin yerinde oksitlenmesi sonucu oluşan cevher türüdür. Bu cevher türüne daha çok Davalı Mağarasında ve Sarıbaşyukarı zonunda rastlanmaktadır. Çoğunlukla, bu cevherin kurşun içeriği çinko içeriğinden fazladır. Altın içeriği 40 gr/t, gümüş içeriği de 500 gr/t a kadar yükselebilmektedir. Kimyasal yolla çökelmiş cevher; diğer tür cevherlerin, suların etkisiyle çözeltiye geçen iyonlarının uygun yerlerde tekrar çökmesi sonucunda oluşan cevher türüdür. Daha çok karstik boşluklarda

sarkıt, dikit ve duvarlarda kabuk şeklinde görülür ve çinko içeriği oldukça yüksektir. Bu cevherin dış görünümü yerinde okside cevhere çok benzemektedir. Kimyasal yolla çökelmiş cevherde çinko tenörü %45'e kadar çıkmasına karşın, cevherin altın içeriği 1gr/t dolayındadır. Gizli plaser cevher; diğer tür cevherlerin suların mekanik işlevleri sonucunda taşınarak uygun mağaralarda tekrar çökmesi ile oluşan cevher türüdür. Bu cevher türüne daha çok Yeşelli ve Küçük Toyislam mağaralarında rastlanılmaktadır. Genellikle, çinko içeriği kurşun içeriğinden yüksektir ve altın içeriği 100 gr/t ve gümüş içeriği 500 gr/t a ulaşabilmektedir (Acarcan, 1984).

Bolkardağ madeninde Ladame (1938) tarafından yapılan çalışmalarda gümüşün; arjantit, elektrum gibi Au–Ag minerali ve yoğun olarak da plumbojarositin izomorf bir minerali olan arjanto–jarosit bileşiminde olduğunu ortaya koymuştur. Mikroskop incelemelerine göre altın; 60–75 µm boyutlarında serbest veya limonitler içinde kapanımlar şeklinde bulunmaktadır (Ladame, 1938).

1.1.4.2. Oksidasyon ve Sementasyon Yatakları

Oksidasyon ve sementasyon yatakları; sülfür cevherlerinin, atmosferik şartlarda oksijen, karbondioksit ve suyun etkisi (asidik okside sularla) ile yüzeye yakın olan kısımlardan başlayarak içeriğindeki metal ve iyonların bozunması suretiyle yeni minerallere dönüştüğü yataklanma şeklidir. Bu yataklanmada genellikle en üstten başlayarak sırasıyla demir şapka (gossan) cevherleri ve oksidasyon sementasyon zonu bulunurken, su tablasının altında ise sülfürlü zenginleşme zonu ve birincil cevher zonları şeklinde yukarıdan aşağıya doğru üç ana kuşak (Şekil 12) bulunmaktadır (Gökçe, 2000; Akçay, 2004).

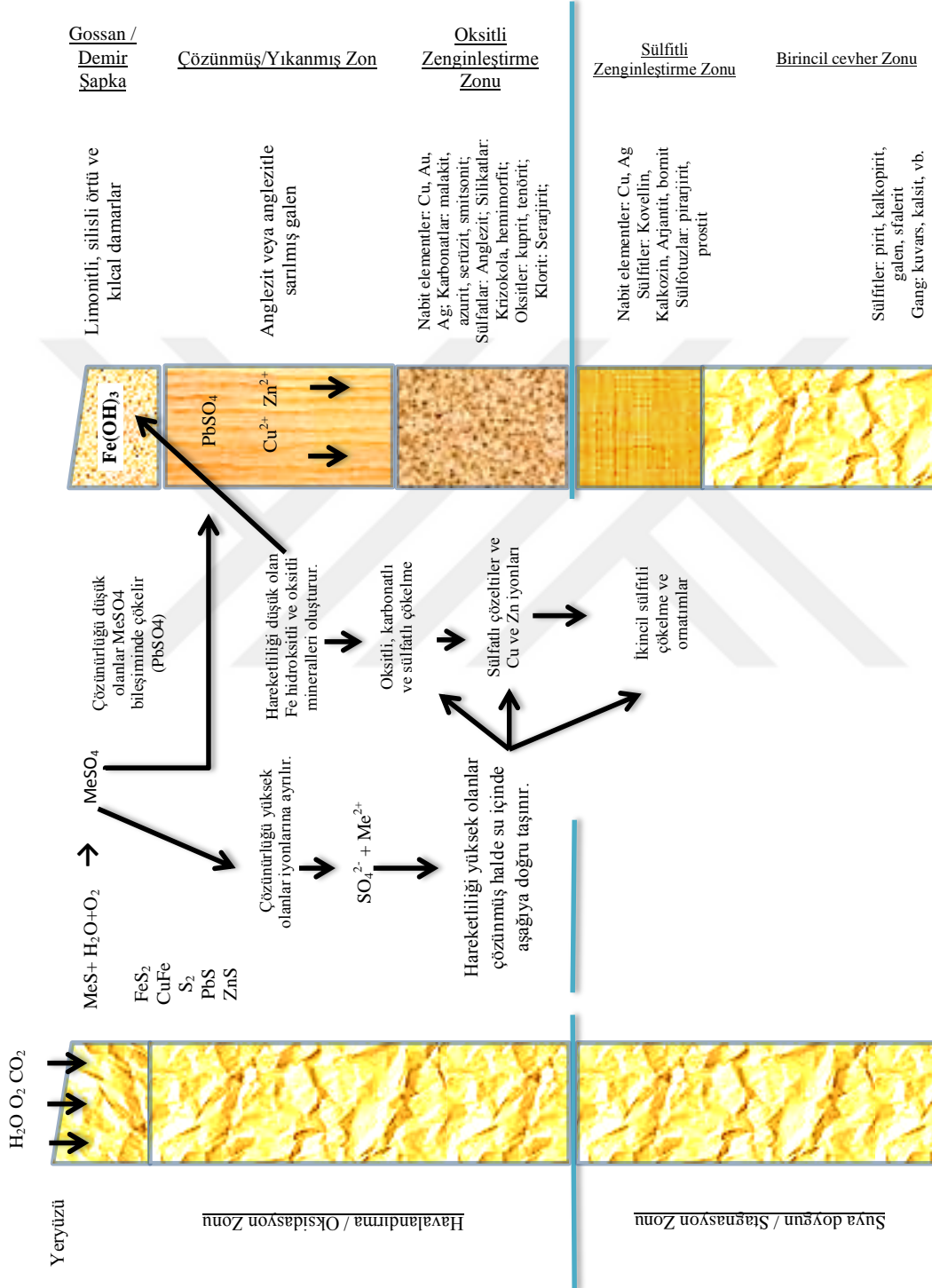
Çözünmüş demir, düşük pH'larda çözültide kalabilirken, normal şartlarda demir hidroksit olarak çöker. Dolayısıyla oluşan limonit ve götit gibi demirli minerallerce yoğun ve değerli metal taşıyan, maden yatağının yüzeyinde mostra veren şapka gibi oluşan genellikle hidrotermal sistemdeki süperjenik ayrışmanın en üst kısmı olan zona demir şapka ya da gossan denilir (Gümüş, 1974; Pertille, 2013). Gossan formasyonu boyunca, sülfat, fosfat, karbonat, klorit ve silikat gibi ikincil okside mineraller bulunabilir. Asit şartlarında ya da su tablasından etkilenerek sülfidler oksitlenir ve yeraltı suyu tarafından hareketli katyonlar uzaklaşır. Bu katyonlar yüksek pH altında okside mineraller ile birleşebilir, götit gibi ya da kristal yapılıması süresince MnO₂ yapısı içindeki kimyasal

maddeler gibi hidro oksitlerle birlikte çökebilir. Metalin kendisi metal karbonat ya da silikat formunda çökebilir. Çözünür sülfat, fosfat ve halitler sadece kurak iklimlerde korunurlar. Sülfür mineralizasyonunun üstünde ve hatta okside zonu üzerinde demirli gossan sülfat, karbonat ve fosfat zonları boyunca zonlanmaktadır. Demir oksitler yüzeye doğru baskın olmalarına rağmen, minör mineraller yol bulucu/iz elementlerin taşıyıcısı olarak önemli olabilir (Scott, 1987). Bazı durumlarda da tropikal bölgelerde yağmurun etkisi ile aşırı yoğun alterasyona uğrayarak birincil mineraller kil ve limonit gibi minerallere benzer ikincil minerallere kolaylıkla dönüşmektedir. Eğer yataklarda renk etkisi ve stabil ikincil mineraller bulunmazsa bu kolay dönüşüm jeolojik olarak zor tespit edilir (Bruin vd., 1994).

Gossan genellikle masif, manyetik ve baskın rengi kahverengidir. Mineralojik içerik olarak temelde, hematit, farklı miktarlarda götit ve maghemit içerebilirler (Scott, 1987; Angélica vd., 1996; Costa vd., 1999). Gang mineralleri olarak bulunan silikatların kalıntılarını da içerir (Oliveira vd., 1996; Pertille vd., 2013). Gossanda Au, Ag, Mo, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Ni, Co, Mn, S, Fe ve Al gibi farklı elementler bulunabilmektedir ve Fe bileşikleriyle birlikte çökeltirler ya da önemli bir kısmı bu minerallerin üzerine adsorbe olabilirler. İlk durumda, iyonik yarıçapları farklı olmasına bağlı tek hücre boyutunda bozulmasına/bükülmesine sebep olan izomorf yapıdaki Fe minerallerine bağlanırlar (Oliveira vd., 1996; Atapour ve Aftabi, 2007; Pertille vd., 2013).

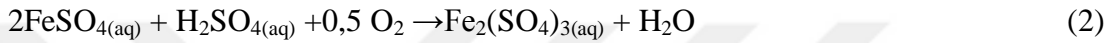
Havalandırma–Oksidasyon Kuşağı; $su+O_2+CO_2$ 'in cevher içerisindeki elementleri kırık ve zayıf zonlar yardımı ile çözüldürdüğü, sülfür yapısının dengede bulunmadığı oksitlenmiş kuşaktır (Gümüş, 1974). Metaller genelde yeraltı suyu ortamına girinceye kadar çözültide kalırlar. Çünkü indirgen ortam gerekmektedir. Yeraltı suyu da indirgen ortam olması münasebetiyle, metalce zengin çözelti, cevherli kütle içerisindeki birincil minerallerle reaksiyonu sonucu onları ornatır ve sonuçta yeni ve birincil minerallere göre metalce daha zengin ikincil sülfürlü mineraller oluşur. Su tablasının bulunduğu ve oksidasyon kuşağında çözülmüş elementlerin çökeldiği su içeren bu kuşağa ise; ıslak/doygun ya da sementasyon ya da zenginleşme kuşağı denir (Gümüş, 1974; Gökçe, 2000; Akçay, 2004). Daha da aşağı kısımda bulunan yeraltı su miktarının azaldığı birincil cevherleşmenin değişmediği son kuşak ise; durgun ya da stagnasyon kuşağı (Şekil 12) şeklinde tanımlanır (Gümüş, 1974). Birincil cevher zonuna kadar olan tüm bu reaksiyon zonlarının (gossan/demir şapka, çözüldürme ve süperjen zenginleştirme zonları) ana adı

ise süperjen zonu olarak bilinirken, birincil sülfid zonu da hipojen ya da protor zonu olarak da bilinmektedir (Guilbert, 1985).



Şekil 12. Oksidasyon sementasyon kuşağı yataklanma şekli (Gökçe, 2000; Akçay, 2004)

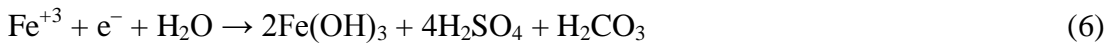
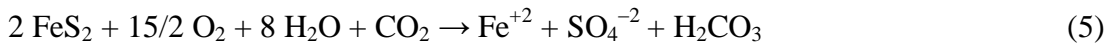
Süperjen zonda; oksijen ve karbondioksitçe zengin yüzey suları sülfürlü cevherleşmeler içerisine kırık ve zayıf zonlardan girerek, oksit ve sülfatlı yeni minerallere dönüşürler. Bu reaksiyonlar esnasında asit çözeltileri de oluşarak diğer minerallerin de çözünmesine sebep olurlar. Özellikle sülfürlü cevher yataklarının en çok bulunan minerallerinden olan pirit, oksitlenerek önce iki değerlikli demir sülfat ile sülfürik asit oluşturmaktadır. Ardından oluşan demir sülfat ya direkt demir üç sülfata ya da demir üç sülfat ile limonit ve hematit gibi demir oksitlere dönüşmektedir (1, 2) (Gümüş, 1974; Guilbert, 1985; Gökçe, 2000; Akçay, 2004).



Sonuç olarak piritin ana reaksiyonları aşağıdaki şekildedir (3, 4).



Ortamda CO₂ bulunduğunda oluşan reaksiyonlar ise şu şekildedir (5, 6);

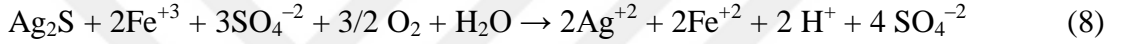


Gümüş; oksidasyon zonunda bakıra benzer şekilde davranarak, az miktarda oksidasyona uğrar. Gümüş serarjirit mineralinin yanı sıra akantit olarak da bulunabilirken, beudantit–jarosit grubu ile birlikte ve Hg/Ag sülfotuzlarının pek çok formu şeklinde bulunmaktadır (Blake, 2008). Miktersal olarak yoğun altın içeriğine sahip olabilen bu yataklarda nabit altın mikro tanecik şeklinde bulunmaktadır. Manyetit ve sideritin oksidasyonu ile Ag serarjirit ve nabit Ag oluşan yataklar söz konusu iken; pirit ve markazitin oksidasyonunda Ag jarosit ve nabit Ag oluşabilmektedir. Gossanın Au tenörü özellikle birincil cevherden kaynaklanmaktadır. Lateritik gossanlar içerisinde Fe oksihidroksitlerle Au'nın yakından ilişkili olduğu belirlenmiştir. Ag ise Cu, Mo, Sn ve As'in bulunduğu daha üst bölgelerde görülmektedir (Blake, 2008).

Akantit ve gümüş sülfotuzları oksitlenir ve ferrik sülfat çözeltisinde çözünür. Genellikle gümüş içerikli sülfür damarları meteorik sularla daha aşağılara doğru taşınır. Kurak iklimlerde ise, kloroarjirit (AgCl), bromit (AgBr), iodirit (AgI) ve embolit (Ag(Br, Cl)) gibi güçlü çözülmüş halojen tuzlar okside zonda kalır. Gümüş karbonat ya da gümüş oksitler genellikle pek bulunmazken nabit gümüş yoğun olarak bulunur. Nabit gümüş muhtemelen ferrik demir tarafından gümüş iyonunun redüksiyonu sonucunda oluşur (7) (Guilbert, 1985).

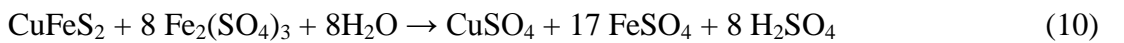


Gümüş sülfidler ise ferrik sülfat varlığında çözünebilirler (8) (Blake, 2008);



Bakır, kurşun, çinko ve gümüşlü sülfidler; kolaylıkla çözünmesi nedeniyle yeraltı su tablasının üzerinde oksitlenir. Oksitlenmiş metal içerikli çözelti ise derine doğru hareket etmektedir. Yeraltı su tablası üzerinde malakit, azurit, kuprit, tennantit, smitsonit, hemimorfit, serüzit gibi ikincil karbonatlar çökeler (Gökçe, 2000; Akçay, 2004). Schürmann's a göre önemli sülfidlerin suda çözünebilirlikleri en yüksek olandan en düşük olan elemente doğru sırasıyla şu şekilde yazılabilmektedir; Mn>Tl>As>Fe>Co>Ni>Zn>Pb>Sn>Sb>Cd>Bi>Cu>Ag>Hg>Pd (Guilbert, 1985).

Kalkopiritin demir oksit ve küprik sülfatlı bir asidik çözeltisine dönüşümü veya ferrik sülfat oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilmektedir (9, 10). Bornit ve kalkozinde benzer reaksiyonlar vermektedir (Guilbert, 1985).



Kurşun; Fe oksihidroksit yüzeylerinde oldukça fazla adsorbe olmakta ve asidik pH (6–2)'la birlikte çökmesi ile kurşun plumbojarosit ($\text{Pb}(\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)_2$) ya da fosfat varlığında korkit ($\text{PbFe}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) şeklinde bir formasyon oluşturabilir. Kurşun elementi çok hareketli olmayıp kaynağından taşınması pek mümkün değildir. Serüzit in oluşum süreci daha yüksek pH'ta ($\text{pH}>6$) gerçekleşmektedir. pH 6'nın altındaki

Süperjen okside zon, gossan mineralleri ve oksitlenmiş demir mineralleri zonunun altında, fosfat, karbonat ve sülfat zonlarını içerebilirken daha sonra süperjen sülfat ve birincil sülfürlü zon şeklinde bir ayrışma profili ile ideal zonlanma oluşabilir (Scott vd., 2001). Demir ve gossan formundaki ikincil mineraller; silikatlar, sülfatlar (jarosit– alünit süper grubu, anglezit, barit, jips gibi), karbonatlar (serüzit, kalsit gibi), kloritler gibi ayrılabilir (Bruyn vd., 1994). Plumbo jarosit gibi kurşun jarosit yapıları; temel kurşun sülfat kaynağı ve büyük baz metal indikatörü olarak önem arz etmektedir. Plumbo jarositin çökmesinde sıcak ferrik sülfat çözeltisi nedeniyle çözünen kurşunun miktar ve oranı önemli bir faktördür. Beudantit; genelde gossan yüzeyine yakın oksidasyon profilinde bulunur. Kurşun fosfat mineralleri genelde; oksitler, hidroksitler, sülfatlar ve karbonatların yeryüzüne yakın kısımlarında daha büyük miktarda bulunur. (Bruyn vd., 1994).

Sonuç olarak; süperjen zonda;

- Götit (ferrik oksihidroksit), hematit (demir oksit), jarosit (potasyum demir hidroksisülfat) melanterit (hidrate demir sülfat) ve vivianit (hidrate demir fosfat) gibi demir mineralleri;
- Kurşun oksitler, serüzit (karbonat), anglezit, plumbojarosit (sülfatlar), mimetit, piromorfit (arsenatlar), vulfenit (molibdat) ve krokoit (kromat) gibi kurşun mineralleri;
- Smitsonit, hidrozinkit, rosasit, aurikalsit (karbonatlar), hemimorfit, willemit (silikat), saukonit (çinko smektit) ve adamit (arsenat) gibi çinko mineralleri bulunabilirken;
- Ayrıca bakır, nikel, manganez, arsenik, gümüş (gümüş halitler) mineralleri gibi mineraller de içermektedir (Taylor, 2011).

Gossan ve süperjen sülfat zonlarının mineralojisi Tablo13’de özetlenmektedir (Koski, 2010).

Tablo 13. Süperjen sülfid zonu ve gossanın genel mineralojisi (Koski, 2010)

Süperjen			
Mineral	Formül	Mineral	Formül
Kalkozit	Cu_2S	Enarjit	Cu_3AsS_4
Bornit	Cu_5FeS_4	Kalkopirit	$CuFeS_2$
Digenit	Cu_9S_5	Akantit	Ag_2S
Kovelit	CuS		
Gossan			
Mineral	Formül	Mineral	Formül
Götit	$FeO(OH)$	Siderit	$FeCO_3$
Hematit	Fe_2O_3	Serüzit	$PbCO_3$
Amorf Fe oksihidroksit		Smitsonit	$ZnCO_3$
Amorf silikat	$SiO_2.nH_2O$	Ankerit	$CaFeMg(CO_3)_2$
Kuvars	SiO_2	Malakit	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Azurit	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Klorit		Skorodit	$FeAsO_4.2H_2O$
Montmorillonit		Bindemit	$Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$
Jips	$CaSO_4.2H_2O$	Cinnabar	HgS
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Kuprit	Cu_2O
Plumbojarosit	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	Stolzit	$PbWO_4$
Arjentojarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Nabit Ag	Ag
Alünit	$KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$	Akantit/ Arjantit	Ag_2S
Beudantit	$PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$	Kloroarjirit	$AgCl$
Korkit	$PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$	İodarjirit	AgI
Hinsdalit	$(Pb,Sr) Al_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$	Nabit Au	Au
Plumbogummit	$PbAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$	Elektrum	(Au, Ag)
Anglezit	$PbSO_4$	Nabit Cu	Cu
Barit	$BaSO_4$	Atakamit	$Cu_2Cl(OH)_3$
Piromorfit	$Pb_5Cl(PO_4)$		

1.2. Altın ve Gümüş Cevherlerinin Kazanım Yöntemleri

Cevherden altın ve gümüş kazanımı; cevherin mineralojik yapısı, tenörü ve rezervine bağlı olarak fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Gümüş ve altın cevherlerinin oluşum ve davranışları şekilleri birbirine benzediklerinden, zenginleştirilme ve kazanım yöntemleri de genelde benzer olmaktadır (Tablo 14 ve 15).

Tablo 14. Altın cevherleri zenginleştirme yöntemleri (Roshan, 1990, Çilingir, 1996)

Cevher Oluşum Özelliği	Zenginleştirme Yöntemi
Alüvyal altın	<ul style="list-style-type: none"> • Gravimetrik Zenginleştirme • Amalgamasyon
İnce taneli serbest damar tipi	<ul style="list-style-type: none"> • Gravimetrik Zenginleştirme • Amalgamasyon • Direkt Siyanürleme–CIP
İnce taneli serbest sedimanter	<ul style="list-style-type: none"> • Direkt siyanürleme • Refrakter karbon muamelesi–siyanürleme
Altın tellüridler	<ul style="list-style-type: none"> • Kollektif flotasyon–kavurma–siyanürleme • Flotasyon–Siyanürleme–siyanürleme artığının kavrulması–tekrar siyanürleme • Bromür katarak siyanürleme
Altın içeren pirit ve markasit	<ul style="list-style-type: none"> • Flotasyon–Konsantrenin ergitilmesi • Flotasyon–siyanürleme
Altın içeren pirotin	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük alkali ortamda havalandırılarak siyanürleme • Direkt siyanürleme–siyanürleme artığının flotasyonu–flotasyon konsantresinin tekrar siyanürlenmesi veya kavurma veya tekrar siyanürleme
Altın içeren arsenopirit	<ul style="list-style-type: none"> • Direkt siyanürleme • Flotasyon–kavurma–siyanürleme • Bakteri liçi–Siyanürleme
Altın içeren bakır	<ul style="list-style-type: none"> • Flotasyon–Elektrolitik rafinasyon–Anot şlamı
Refrakter altın içeren karbonatlar	<ul style="list-style-type: none"> • Kavurma–Siyanürleme • Klörlama–Siyanürleme • Grafit flotasyonu–Artığın Siyanürlenmesi
Altın içeren kurşun–çinko	<ul style="list-style-type: none"> • Flotasyon–kavurma–izabe

Tablo 15. Gümüş Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri (Çilingir, 1996)

Cevher Oluşum Özelliği	Zenginleştirme Yöntemi
Nabit gümüş	Gravimetrik zenginleştirme–Amalgamasyon–siyanürleme
Gümüş içeren sülfür	Uzun süreli siyanürleme
Gümüş içeren klorür	Siyanürleme
Gümüş içeren tellürid	Gravimetrik zenginleştirme Flotasyon–Amalgamasyon–Pirometalurjik işlemler
Gümüş içeren mangan	MnO ₂ uzaklaştırma–siyanürleme
Gümüş içeren PbS–ZnS	Flotasyon–İzabe–Rafinasyon
Gümüş içeren Pb–Zn oksit	Flotasyon artığının siyanürlenmesi
Gümüş içeren bakır sülfür	Flotasyon–İzabede flotasyon
Gümüş içeren silikat	Flotasyon–izabede rafinasyon, NaCl kavurması, öğütme–Siyanürleme

Fiziksel zenginleştirme yöntemlerinde temel olarak gravite yöntemleri uygulanmaktadır. Flotasyon, aglomerasyon ve amalgamasyon gibi yöntemler ise yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal zenginleştirme yöntemleridir. Büyük bir çoğunlukla siyanürün çözücü olarak kullanıldığı hidrometalurjik yöntemlerde kimyasal kazanım yöntemleri olarak verilebilir.

1.2.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri

Altın cevheri; –75+30 mm arasında kırıldığında, altın içermeyen serbest gang mineral taneleri oluşuyorsa ve bu tanelerin ayrılması, takip edecek zenginleştirme işlemlerini kolaylaştırıyor ise, otomatik tavuklama ile ön zenginleştirme yapılabilmektedir. Bu optik zenginleştiriciler, altınlı tanelerin renk veya radyoaktif özelliklerinden yararlanılarak ayırma yaparlar. Cevherde, taneler arasındaki yansıtma farkını azaltan tozlanma varlığında, yıkama sonrası ön zenginleştirme uygulanır. Bu yöntemin zenginleştirme verimi %95 değerlerine kadar ulaşabilmektedir (Bayraktar ve Yazar, 1985).

Gravite ile zenginleştirme, ayrılması gereken bileşenlerin özgül ağırlık farklarına göre yapılmakta olup cevher içerisinde yaygın bulunan gang mineralleri ($2,7-3,5 \text{ g/cm}^3$) ile altın ($19,3 \text{ g/cm}^3$) arasındaki büyük özgül ağırlık farklarından dolayı zenginleştirme işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kongolo ve Mwema, 1998). Bu zenginleştirme yöntemi özellikle plaser oluşumlu yataklardan Au–Ag kazanımında uygulanmaktadır. Serbestleşme derecesi mineral tanelerinin birbirinden ayrılmasını önemli derece de etkilediği için kırma öğütmenin önemi büyüktür. Öğütme işlemi serbestleşmede etkin rol oynarken maliyeti de artırmaktadır. Gravite ayırmasının etkinliği tane boyutunun düşmesiyle azalmaktadır (Çilingir, 1996) Buna rağmen yeni geliştirilen Falcon, Knelson, MGS gibi santrifüjlü ayırıcılar ile ince boyutlarda serbestleşen cevherler etkin bir şekilde zenginleştirilebilmektedir (Falconer, 2013).

1.2.2. Fiziko–Kimyasal Yöntemler

Flotasyon işlemi; minerallerin hidrofilik ya da hidrofobik özellikleri ve bu özelliklerine uygun kimyasallarla köpüklü yüzdürme işlemlerinin bütünüdür. Serbest, ince taneli cevherlerden ya da sülfürlü, tellürlü minerallerin konsantrelerinden altının kazanımında bu zenginleştirme işleminden faydalanılır. Ayrıca; siyanürlemeyi engelleyen antimuan ve arsenik sülfürlerin cevherden uzaklaştırılmasında da bu proses kullanılabilir (Acarkan vd., 2009). Altın ya da sülfür yüzeylerini pasifleştirmesi nedeniyle flotasyon işlemleri sonrasında uygulanan siyanürleme işlemlerini olumsuz etkileyebilmektedir. Toplayıcı olarak kullanılan ksantat benzer şekilde flotasyon sonrasında uygulanan amalgamasyon işleminde cıva–ksantat tepkimesinin oluşmasına neden olarak verimi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeplerle genelde flotasyon işlemi bir ön işlem olarak uygulanmaktadır (Roshan, 1990, Celep, 2005; Ampofo, 2015).

Amalgamasyon işleminde; nabit altın ve nabit gümüş yüzeyleri cıva ile tamamen kaplanarak AuHg_2 , Au_8Hg gibi bileşikler oluşturur. Ancak elektrumun yüzey gerilimi uygun olmadığı için amalgam yapmaz. 400 mikrondan küçük altın tanelerinde bu yöntem güçlükle uygulanabilmektedir. Yine ortamda bulunan demir oksit, demir sülfür, tellürid, arsenik, antimuan ve bizmutun varlığı amalgamasyonu güçleştirir, cıva sarfiyatını artırır. Düşük altın kazanımı bu işlemin artığına siyanür uygulaması ile giderilebilmektedir. Cıvanın zehirli olması, işçi ve çevre sağlığını olumsuz etkilemesi nedeniyle eski çağlardan beri uygulanan bu prosesin uygulaması giderek azalmaktadır (Çilingir, 1996).

Düşük tenörlü ve ince taneli (1–5 µm) altın cevherlerinde yeni bir yöntem olan kömür–yağ–altın aglomerasyon yöntemi, hem siyanürleme işleminin çevresel zararını engeller, hem de bu tip cevherlerde düşük performanslara alternatif olarak düşünülebilir (Celep, 2005). İnce öğütülmüş cevher, kolay yüzdürülebilen ve yağ ile şartlandırma tanklarında karıştırılmak suretiyle nabit altın ve sülfürlü altın mineralleri kömür tanecikleri içerisine hapsedilir ve kömür aglomeratları oluşturulur. Şartlandırma süresinin arttıkça aglomeratlarıdaki altın konsantrasyonu artar. Daha sonra bu aglomeratlar flotasyonla yüzdürülüp ön konsantre elde edilebilir. Ardından da pirometalurjik olarak nihai ürün külçe altın elde edilir (Çilingir, 1996). Elektrolit kullanılarak zeta potansiyeli düşürülmek suretiyle tanelerin bir araya getirilmesi, polimerik flokülant vasıtasıyla taneler arasında polimer bağı oluşturularak veya yağ kullanılması ile aglomeratlar elde edilmesi gibi üç farklı yöntemle aglomerat oluşumu gerçekleştirilebilir.

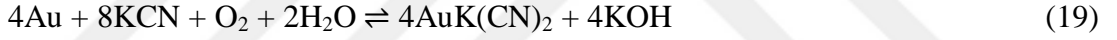
1.2.3. Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemler; metallerin çözündürülmesinde hidrometalurji, saflaştırma işleminde pirometalurji ve rafinasyon işlemlerinde elektrometalurji yöntemlerini içerebilmektedir. Hidrometalurjik işlemler; altın–gümüşün uygun çözücü reaktifler ilave edilerek çözündürülmesinden oluşan liç işlemleri ile gerçekleştirilir.

Hidrometalurjik yöntemlerle değerli metalin çözündürülerek kazanılmasında Siyanür (CN), Tiyöüre [CS(NH₂)₂], Tiyosülfat [S₂O₃], Tiyosiyanat [SCN], Sülfid [Na₂S, (NH₄)₂S, NaHS], Amonyak [NH₃] ve Klorür–Bromür–İyodür gibi Halojenler çözücü reaktif olarak kullanılabilir (Abbruzzese vd., 1995; Çilingir, 1996, Ubaldini vd., 1998). Ancak; dünyada üretilen altının %84'ünün siyanür ile kazanılıyor olması dikkate alındığında kimyasal yöntem olarak günümüzde altın ve gümüş üretiminde kullanılan en bilindik yöntemin siyanür liçi yöntemi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle uygulanacak siyanür liçinin performansı altın–gümüş cevherlerinin değerlendirilebilirliğine göre sınıflandırılmasında da temel kriter olarak alınmaktadır.

1.2.4. Siyanür Liçi

Yüz yılı aşkın süredir uygulama alanı bulan bu prosesin; metal kazanma verimi yüksektir. Siyanür liçi hidroliz nedeniyle aşırı siyanür kaybını önlemek amacıyla $\text{pH} > 9,4$ 'tan daha yüksek pH'larda gerçekleştirilmek zorundadır. Bakır, arsenik, antimuan ve pirotin gibi siyanid olarak bilinen siyanür tüketen minerallerin altın ve gümüş çözünürlüğünü azaltması nedeniyle bu minerallerin etkisini azaltıp koruyucu bir alkalilik oluşturmak amacı ile ortama kireç eklenir (Çilingir, 1996). Proses öncesi cevher hazırlama işlemleri gerçekleştirilerek sınıflandırılır, bazı durumlarda istenmeyen minerallerin uzaklaştırılması için ön zenginleştirme yapılır, ön zenginleştirme gerekmeyen durumlarda ise değirmende siyanürleme başlayabilir ve ardından karıştırmalı liç tanklarında da çözündürme devam edebilir. Altının havalandırılmış siyanür çözeltisinden çözünmesinde ve mekanizmadaki oksijenin rolü 1846 yılında Elsner tarafından araştırılmıştır ve reaksiyon aşağıdaki şekilde raporlandırılmıştır (19) (Yannopoulos, 1991, Çilingir, 1996, Guzman vd., 1999–a; Altıntepe, 2003).



Son yıllardaki yapılan araştırmalar siyanürün altını çözme reaksiyonlarının anodik ve katodik reaksiyonlar şeklinde birbirine paralel olarak gerçekleştiğini göstermiştir (19, 20). Elsner teorisine göre önerilen reaksiyon, stokiyometrik olarak doğru olmasına rağmen çözünmede rolü olan katodik reaksiyonları tam olarak açıklayamamaktadır (Marsden ve House, 2006). Araştırmalar göstermiştir ki; sulu alkali siyanür çözeltisi içinde, altın Au(I) siyanür kompleksi ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) formunda oksitlenerek çözünmektedir. Au(III) siyanür kompleksi (AuCN_4^-) de oluşmakla birlikte stabil olarak çözeltide kalamamaktadır. Bu nedenle pratik olarak anodik reaksiyon stokiyometrisi aşağıdaki gibi kabul edilebilir (20);

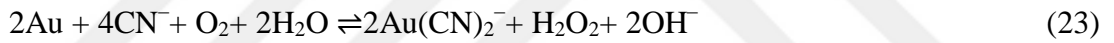


Havalandırılmış alkali siyanür çözeltileri içerisinde yukarıda verilen anodik çözünme reaksiyonu ile oksijenin katodik indirgenmesi birlikte gerçekleşmektedir. Altının çözünme stokiyometrisi araştırmalarına göre ana katodik reaksiyonun aşağıdaki şekilde olduğu gösterilmiştir (Nicol vd., 1987; Marsden ve House, 2006) (21). Oluşan hidrojen peroksit

daha ileri oksidasyon reaksiyonları içinde görev alan kuvvetli bir oksitleyici reaktiftir (22) (Guzman vd., 1999–b).

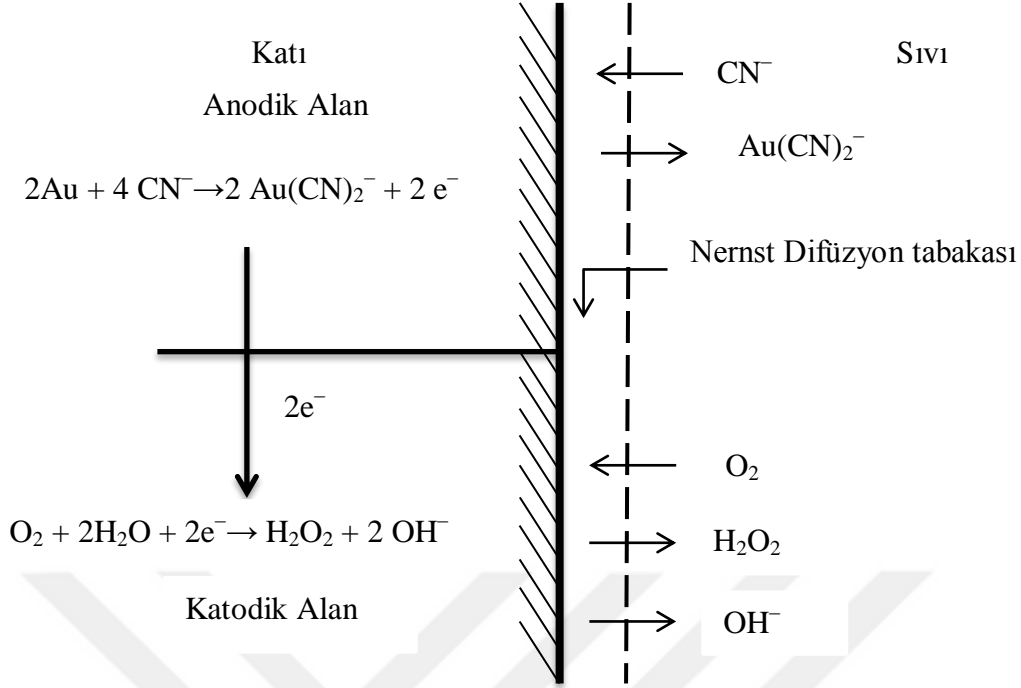


Alkali siyanür çözeltilerinde altın çözünmesinde hidrojen peroksitin etkisi önemli bir tartışma konusudur. Eski çalışmalar; hidrojen peroksitin altın yüzeyindeki redüksiyonunun kinetik olarak engellendiğini ve hidrojen peroksit içeren serbest oksijenli çözeltilerdeki altının çözünme hızının çok yavaş olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, altın liçini engelleyen, oksit tabakası oluşumu ile altın yüzeyinin pasifleştigiine ilişkin bir kanıt sağlamıştır. Sonuç olarak; havalandırılmış alkali siyanür çözeltileri içerisinde birbirine paralel olarak gerçekleşen anodik ve katodik yarı tepkimelerine göre altının genel çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde tanımlanabilmektedir (23, 24) (Nicol vd., 1987; Marsden ve House, 2006).



Altının çözünmesini sağlayan esas tepkime 1. aşamada olmaktadır. Bu reaksiyonda serbest oksijen önemli bir faktördür. Zira altın serbest oksijen içermeyen siyanür çözeltilerinde çözünmez.

Şekil 13'de katı altından çözünmüş oksijene doğru olan elektron transferinin mekanizması gösterilmiştir. Siyanür (CN^-) ve oksijen (O_2) Nernst'in sınır tabakası içinde altın yüzeyine adsorblanmıştır (23) (Ramírez–Muñiz, vd., 2010).



Şekil 13. Oksijen içeren siyanür çözeltisi ile temas eden altın yüzeyi arasındaki elektron transferi (Marsden ve House, 2006)

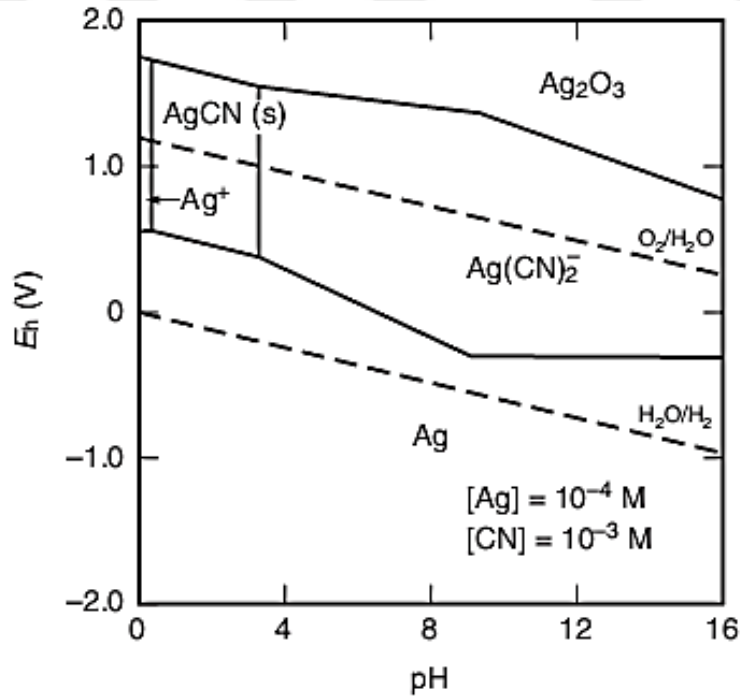
Gümüş sıklıkla ekonomik açıdan önemli miktarlarda altınla beraber bulunur ve bu nedenle siyanür çözeltilerindeki davranışı çok önemlidir. Metal gümüşün siyanürle tepkimesi altına benzer olarak verilebilir (25). Metalik gümüş sulu siyanür çözeltisinde altına benzer şekilde davranarak anodik bir reaksiyon verir (Hernandez, 2014). Gümüşün anodik reaksiyonu aşağıdaki şekildedir (26) (Marsden ve House, 2006; Dai ve Breuer, 2013): Altının çözünmesi için iki elektronun gerekli olmasına rağmen; gümüşün çözünmesinin, oksijenin hidroksil iyonlarına direk indirgenmesi ile dört–elektron mekanizması aracılığıyla gerçekleştiği gösterilmiştir (27).



Ag–CN–H₂O sistemi için Eh–pH diyagramı, düşük pH ta (<3,5) Ag (I) siyanür kompleksinin baskın olduğunu ve çözünmeyen gümüş siyanürün, AgCN, oluştuğunu göstermektedir (Şekil 14). AgCN(s)'ün baskın olduğu bölgede CN⁻ konsantrasyonunun 10⁻³'den 10⁻⁴ M'a düşmesine neden olabilmektedir. Bu durum liç sistemleri için önemli

sonuçlar yaratmaktadır. Bunun yanı sıra, altın kazanımı için gerekli optimum siyanür konsantrasyonları, bu gibi çözünmeyen türlerin aşırı derece oluşumuna neden olabilmektedir. Çok yüksek siyanür konsantrasyonlarında, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Ag}(\text{CN})_4^{-3}$ gibi daha yüksek derecede kompleksler oluşabilir, ancak bu durum pek önem taşımamaktadır.

Gümüş yüzeyindeki oksijen indirgenmesinin, yüzeydeki oksijenin adsorpsiyonu ile gerçekleştiği, yük aktarma prosesinin yanı sıra difüzyon ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Gümüşte oksijen indirgenmesi için gerekli olan transfer katsayısı 0,25 iken altında bu katsayı 0,5'tir. Genelde optimum altın çözünmesi için gerekli olan şartlarda, gümüşün çözünme hızı, çok daha yavaştır (Marsden ve House, 2006). Örneğin, 0,0025 M NaCN'lük bir siyanür konsantrasyonunda ve hava ile oksijen sağlayarak, gümüş için çözünme yoğunluğu, altın için olanın yaklaşık olarak yarısı kadardır. Ancak, çözünme oranları arasındaki fark siyanür konsantrasyonu arttıkça azalır. Sonuç olarak, önemli miktarda gümüş içeren cevherlerde; gümüş ekstraksiyonunu iyileştirmek ve altın kazanımı etkinliğini arttırmak için yüksek siyanür konsantrasyonlarında çalışılması gerekir (Marsden ve House, 2006).



Şekil 14. 25°C'de Ag-CN-H₂O sistemi için Eh pH diyagramı (Marsden ve House, 2006)

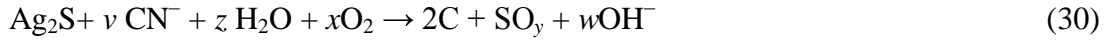
Gümüş doğada sıklıkla Ag_2S şeklinde bulunmaktadır. Herhangi bir oksidantın bulunmadığı durumda Ag_2S siyanür ile aşağıdaki gibi bir reaksiyon gerçekleştirerek çözünmektedir (28) (Fleming, 1992; Xie ve Dreisinger, 2009).



Bu reaksiyon, yavaş ve tersinirdir ve sadece siyanür konsantrasyonu yüksek olduğunda ($> 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) ve sülfid konsantrasyonu düşük tutulursa sadece sağa doğru etkili bir şekilde ilerlemeye devam eder. Bu durum ise genellikle sülfidin tiyosülfata eş zamanlı yükseltgenmesi ile gerçekleşebilir (29) (Fleming, 1992):

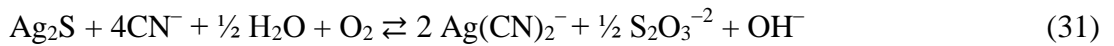


Siyanürleme prosesinde; mineral-çözelti ara yüzeyinde bir redoks reaksiyonu ve akışkandaki kompleks oluşumunu içeren iki tip reaksiyon oluşmaktadır (30) (Luna ve Lapidus, 2000). Akantit/arjantit gibi gümüş sülfür mineralleri ile sulu ortam içerisindeki oksitleyici kimyasallar arasındaki muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Burada $\text{C} = \text{Ag}[\text{CN}]_2^-$, $\text{Ag}[\text{CN}]_3^{-2}$ ve $\text{Ag}[\text{CN}]_4^{-3}$; $\text{SO}_y = \text{S}^{-2}$, SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ve/veya SCN^- ; $\text{OH}^- = \text{OH}$ ya da H_2O_2 olabilmektedir.

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki; mineral stokiyometrisine göre toplam tiyosülfat iyon konsantrasyonu Ag'nin 4 katı daha düşük olarak gerçekleşmektedir. Oksijen indirgenmesi ile ilgili olarak nitel yöntemlerle hidrojen peroksit tespit edilememiş olması, oksijenin hidroksil iyonu formuna tam redüksiyona uğradığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak akantit/arjantit gibi gümüş sülfür minerallerinin siyanürle aşağıdaki gibi reaksiyon gereğince çözüldüğü ifade edilebilmektedir (31) (Luna ve Lapidus, 2000).



1.2.5. Siyanür Liçini Etkileyen Faktörler

Siyanürle çözündürme işleminin verimini temas süresi, siyanür konsantrasyonu, tane boyutu gibi parametrelerin yanı sıra cevherin kendi bünyesindeki çeşitli mineraller etkiler. Bu yüzden bu parametreler dikkatlice kontrol edilir (Yannopoulos, 1991; Marsden ve House, 2006; Ampofo, 2015). Karbondioksit ve asit yapıcı mineraller, siyanürün parçalanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, kireç ya da kostik soda ile ortamın pH'ı yüksek tutularak bu olumsuzluk azaltılabilir. Demir sülfürlü yapılar oksitlenerek asit üretirken, bakır mineralleri çözünerek, siyanür ve oksijen tüketirler, arsenikli mineraller siyanür tüketir, daha yavaş oksitlenen arsenopirit, çözünmeyi az derecede etkiler. Stibnit de kuvvetli bir siyanür tüketimi ile çözünme engelleyici mineral olarak davranır. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} gibi metal iyonları da çözünmeyi etkiler. Bitümlü yapıları içeren sedimanter altın cevherlerinde, çözünen altın iyonları adsorbe edilerek gangda birikebilir. Organik materyallerden odun, makine yağı ve flotasyon reaktifleri gibi bileşikler de ortamdaki oksijeni tüketerek siyanürlemeyi olumsuz etkileyebilirler. Flotasyon konsantrasyonunda bakır ve demir sülfatın beraber bulunması durumunda seyreltik sülfürik asit ile liç işlemi gerçekleştirilerek, bu metaller ayrılır ve ardından alkali çözelti ile yıkayıp öğütüldükten sonra siyanürleme gerçekleştirilebilir (Çilingir, 1996).

- Siyanür ve Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu: Eşitlik 23'te verilen ve iki elektron prosesi (Şekil 13) ile açıklanan genel altın çözünme reaksiyonuna göre; altının 1 molünün çözünmesi için, $\frac{1}{2}$ mol O_2 ve 2 mol siyanür gerekmektedir. Siyanür ve oksijenin difüzyon hızları eşit olduğu zaman hız-limit şartları oluşacaktır. Bu durumda daha düşük difüzyon hızına sahip olan kimyasal ajan hız-limit faktöründen sorumlu olacaktır. Hız-limit şartlarında bu sistem incelendiğinde; $[CN^-]/[O_2]$ oranı 6 olarak bulunmaktadır. Bulunan bu oranın deneysel ve pratik değerlerle uyumlu olduğu gösterilmiştir. Havalandırılmış alkali liç çözeltilerinde çözünme hızı normal olarak siyanür ve oksijenin veya her ikisinin altın yüzeyine difüzyon hızına bağlı olarak 8 ile 20 kJ/mol arasında değişen aktivasyon enerjisi ile kütle transfer kontrollüdür. Siyanür konsantrasyonu konsantre siyanür çözeltisi veya katı siyanür bileşikleri ilavesiyle kolaylıkla kontrol edilebilir. Çözünmüş oksijen gibi oksidant konsantrasyonunun kontrolü atmosferik şartlar altında su içindeki oksijenin düşük çözünürlüğü nedeniyle kolay değildir. Sonuç olarak, çözeltideki oksijeni sağlamak için havayı kullanan proseslerde maksimum altın çözünme hızı prosesin gerçekleştirildiği sıcaklık ve basınç şartlarına bağlı olarak değişir. 25 °C'de ve deniz seviyesinde çözeltide

çözünmüş oksijenin doyma konsantrasyonu 8.2 mg/L'dir. Bu değer yükseklik ve sıcaklık artışı ile düşmektedir. Bu oksijen konsantrasyonunda altının maksimum çözünme hızına yaklaşık olarak %0,005 veya 0,002 M CN⁻ (%0,01 veya 0,05 g/L NaCN) konsantrasyonlarında ulaşılabilir. Deneysel araştırmalarda bu değerlere benzer olarak maksimum altın çözünme hızına (3 mg/in.²/s) ise %0,02 veya 0,10 g/L NaCN konsantrasyonlarında ulaşılabilir. Mineral liç sistemlerinde daha yüksek siyanür seviyeleri siyanür tüketici diğer minerallerden dolayı gerekebilir. Yeterli serbest siyanürün varlığında daha yüksek çözünmüş oksijen miktarlarında yapılan deneysel çalışmalar altın çözünme hızının önemli derecede arttığını göstermektedir. Ancak bu durumda; çözünmüş oksijen konsantrasyonunun arttırılma maliyetinin kazanılan liç zamanı maliyeti ile her zaman dengelenmesi gerekmektedir (Marsden ve House, 2006).

Pratik olarak denge şartları altında çözünmüş oksijen konsantrasyonunun arttırılması için; oksidant olarak havanın kullanılarak basınç altında çalışma ve saf oksijen, oksijence zengin hava, hidrojen peroksit veya diğer oksijen kaynaklarının hava yerine kullanılması olmak üzere iki metot bulunmaktadır. Her iki metot da pahalıdır ve oksijen tüketen minerallerin bolca bulunduğu cevherlerin siyanürlenmesinde genellikle mecburen tercih edilmektedir. >20 mg/L gibi yüksek çözünmüş konsantrasyonları oksitlenme tabakası oluşumu nedeniyle altın yüzeyinin pasifleşmesine neden olabileceği de önerilmektedir. Belirli şartlar altında zayıf karıştırma sistemlerinde 7 mg/L kadar düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında da pasifleşmenin oluşabileceği deneysel olarak gösterilmiştir. Altının konvansiyonel siyanürlemesinde hidrojen peroksitin etkisi değerlendirildiğinde, hidrojen peroksitin artışı ile çözünme hızını arttırdığı belirlenmiştir (Guzman vd., 1999–a, b).

Alkali siyanür çözeltilerinde altının çözünme kinetiğini arttırmak amacı ile her biri farklı çözünürlüğe ve oksijen içeriğine sahip peroksitler gibi çok sayıda alternatif katı oksidantlar önerilmektedir. Bunlardan bazıları Ba, K, Na, Ca ve Mg peroksitler, potasyum klorat, potasyum permanganat, potasyum bikromat ve potasyum ferrisiyanürdür. Genellikle bu kimyasalların yüksek maliyetleri kullanımlarını engellemektedir. Bu reaktiflerin hiç birisinin önemli ölçülerde ticari uygulaması bulunmamaktadır (Marsden ve House, 2006).

- Sıcaklık: Sıcaklıkta siyanürleme hızında etkili bir parametredir, sıcaklık yükseldikçe de hız artar, düştükçe ise azalır. Çözünmesi hızı; $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sn}$ cinsinden değerlendirildiğinde 1,5 g/L siyanür konsantrasyonu çözünme hızı yaklaşık 30,6 μmol civarında bulunur (Guzman vd., 1999–b). Örneğin; 45°C'de 30°C'den daha yüksek

siyanürleme hızına sahiptir. Yaklaşık 85°C'ye kadar sıcaklık artışı ile altın çözünme oranı artar. Bu sıcaklık üzerindeki oksijen çözünürlüğündeki azalma, iyonik aktivite ve difüzyon oranlarının artmasına sebep olur. 25 ile 85°C arasında çözünme oranında artışlar söz konusudur.

- pH: Ortam pH' ı siyanürleme hızına etki eder. Siyanürlemenin gerçekleştiği pH aralığı içerisinde, pH düşük ise siyanür hızı daha yüksektir pH 10'da hız artarken, 11'de daha düşüktür (Guzman vd., 1999–b). Altın oksidasyonu ve oksijen redüksiyon arasındaki potansiyel fark pH 9–9,5 arasında en yüksek seviyededir. Siyanür liçi pH>9,4'tan daha fazla olan pH'larda gerçekleşmekte ve hidroliz nedeniyle aşırı siyanür kaybı önlenmiş olmaktadır. Daha düşük pH'larda çözültide bulunan siyanür oranı hidrojen siyanür olarak artar. Bu durumda, HCN buharlaşması nedeniyle aşırı siyanür kaybını önlemek için kapalı bir liç sistemi kullanılmalıdır. Termodinamik açıdan bakıldığında HCN ile altın liç işlemi gerçekleşebilse de, CN⁻ün liç kinetiği kadar etkili, hızlı ve tam bir altın siyanürleme işlemi gerçekleştiremez. Ortam, cevher içerisinde bulunan minerallerin birbirlerine göre durumları gibi proses şartları, siyanür konsantrasyonunu etkileyebilir ve istenmeyen yan reaksiyonları oluşabilir. Örneğin, pH değerlendirilmesinin arsenik ve antimuan minerallerinin çözünmesi, pülp vizkozitesi gibi şartlar ile beraber yapılması daha doğru olacaktır (Marsden ve House, 2006).

- Yüzey alanı: Çözünme hızı; altının çözülti ile temas eden yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişir. Temas eden yüzey alanı, tane boyut dağılımı ve cevherin serbestleşme karakteristiği ile ilişkilidir. Bu durum liç öncesi ufalama prosesinin veriminden etkilenmektedir. Küçülen tane boyutu ile altın serbestleşmesinin ve yüzey alanının artması nedeniyle reaksiyon hızı genellikle artar. Ancak, siyanür tüketiminin arttırması nedeniyle siyanisit içeren cevherlerdeki çözünme hızı tane boyutunun küçülmesi ile azalır. Bu durumda optimum tane boyutu, altın kazanımı ile siyanür tüketimi değerleri dikkate alınarak belirlenir (Marsden ve House, 2006).

- Karıştırma hızı: Altın çözünmesi, siyanür liçi için uygulanan genel şartlar altında genellikle kütle transferi kontrollü bir prosestir. Bu yüzden, çözünme hızı; difüzyon tabakasının kalınlığına ve çözültinin karıştırma karakteristiğine bağlıdır. Artan karıştırma hızı maksimum noktaya kadar çözülti hızını arttırır. Difüzyon tabakasının kalınlığı, katı taneciklere temas eden maksimum çözülti akış hızı tarafından en az seviyeye indirilir. Liç pülplerinde karıştırma, mekanik olarak veya hava ile katı ve çözültinin karıştırılması ile sağlanır. Düşük karıştırma hızlarında, karıştırma derecesinin arttırılması difüzyon tabakası

kalınlığını azaltarak ve bulk çözeltilinin homojenliğini arttırarak altının çözümlenme hızını önemli ölçüde arttırabilir. İyi karıştırılan sistemlerde karıştırma hızının daha da arttırılması altın çözümlenme hızı üzerinde minimum difüzyon tabaka kalınlığına ulaşılmış olduğundan ve maksimum derecede homojen bir çözelti oluşmuş olacağından daha fazla etkili değildir. Sadece mekanik karıştırma ile difüzyon tabakasının kalınlığını azaltmak reaksiyon artışını zorlaştıracaktır. Yığın liçi ve yerinde liç gibi sistemlerde ise durağan katı tanesinin yüzeyindeki difüzyon tabakası kalınlığı çözelti akış hızı ile belirlenir. İri tanelerin olduğdu durumlarda ise, gözenek difüzyonu, mineral yüzeyinden gelen ya da sisteme verilen reaktantlar için önemli bir rol oynamaya başlar. Çözelti akış hızındaki artış pülp sistemlerindeki karıştırma hızının artışı ile benzer olarak reaksiyon türlerinin kütle taşıma hızlarını arttıran bir etkiye sahiptir. Buna rağmen liç çözeltilerinin altın içeriğini azaltarak süzölme proseslerinin etkinliğini düşmesine neden olabilir. (Marsden ve House, 2006).

- Kurşun ve diğer metal iyonlarının etkisi: Saf altının, gümüşle alaşım ya da diğer metalleri içeren Au'dan, daha yavaş çözümlendiği bilinmektedir. Belirli iki değerlikli katyonlar altın çözümlenme hızında yararlı bir etkiye sahip olabilirler. Eser miktardaki kurşun, civa, talyum ve bizmut; altın yüzeyinde kutuplaşmaya neden olmakta ve pasifleştirme etkisini önlemekte veya azaltmaktadır. Metalik civa veya kurşunun altın yüzeyinde birikerek altın liç hızları arttırılmasına neden olduğdu düşünölmektedir. Pek çok cevher ve konsantrede az miktarda çözümlenmiş civa ve kurşun daha az miktarda liç sisteminde doğđal olarak yardımcı olabilen bizmut ve talyum içerir. Çözümlenmiş kurşun (ya da civa, bizmut, talyum) tuzları altın çözümlenmesini iyileştirmek için sisteme eklenebilir. Kurşun iyonlarının 1–10 mg/L eklenmesi yararlı olmasına rağmen, kurşunun 20 mg/L'den fazlası altının çözümlenmesini geciktirmektedir. 20 mg/L talyum eklenmesinin en fazla pasifleştirme meydana gelebilen şartlar altında altın liçinde önemli bir yararlı etkiye sahiptir. Sülfür iyonlarının (5–10 mg/L) küçük miktarlarında altın çözümlenme hızı üzerine önemli bir geciktirici etkiye sahip olmakta, bununla birlikte bu durum kurşun ilavesi ile kontrol altına alınabilmektedir (Marsden ve House, 2006).

- Sülfür mineralleri ile galvanik etkileşim: Pek çok sülfür minerali; yüzeylerinden elektronların transferine izin vermek için yeterli iletkenliğe sahiptirler. Bu sülfürlü mineraller altın ya da altın alaşımları direk olarak ile elektrik temasına sahip oldukları zaman liç sırasında galvanik etkileşim meydana gelebilir ve altın liç hızını etkileyebilir. Bu etkiye yönelik bir araştırma göstermiştir ki, böyle bir galvanik etkileşim altının liç hızını arttırmaktadır. Altınla elektriksel temasta bulunduğu zaman faydalı etki yaratan mineraller,

bu etkinin büyüklük sırasına göre *pirotin = galen > pirit >> altın* (sülfür mineralleri ile temas etmeyen) şeklinde sıralanmaktadır (Nicol vd., 1987). Diğer yandan, altın kalkopiritle elektriksel olarak temas ettiği zaman, galvanik etkileşim çözünme hızını önemli bir şekilde azaltmaktadır. Kalkozin ise anot olarak davranmakta ve çözünmeyi tamamen durdurmaktadır (Marsden ve House, 2006).

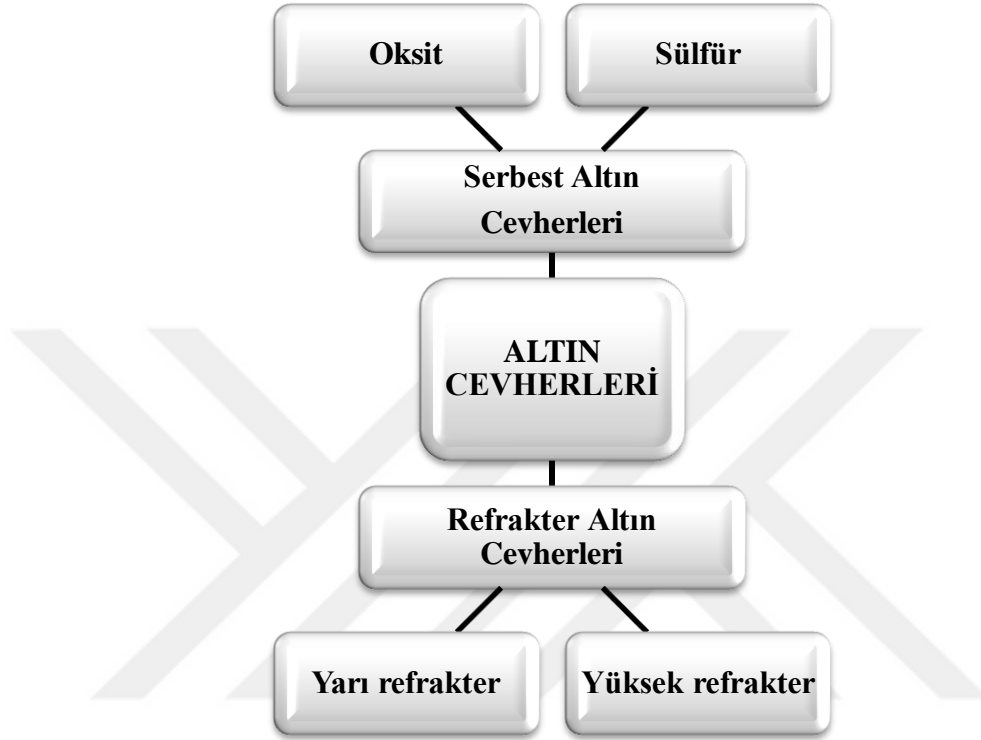
1.3. Siyanür Liç Verimlerine göre Altın Gümüş Cevherlerin Sınıflandırılması

Genellikle altın/gümüş cevherleri; mineral yapılarına ve siyanür reaktifinin bu metallere ulaşabilirliğine göre serbest ve refrakter cevherler olarak ikiye ayrılırlar. Serbest Au/Ag cevherleri; $d_{80} < 75 \mu\text{m}$ olan yeterli siyanür konsantrasyonu ve $\text{pH}=10-11$ 'de 20-30 saatlik konvansiyonel siyanür liç işlemi ile %90'dan fazla Au/Ag'in kazanılabildiği cevherlerdir (Sinadinovic vd., 1999; Riguelme, 2014). Cevher bileşiminin yapısal özellikleri ile siyanürleme işlemlerinde; konvansiyonel siyanürleme uygulamasının başarısız olduğu cevherlerin tümüne refrakter cevherler denilmektedir (Şekil 15) (La Brooy vd., 1994; Iglesias ve Carranza, 1994; Lunt ve Weeks, 2005; Ampofo, 2015).

Cevherlerin konvansiyonel siyanür liç işleminde kazanımı etkileyen beş ana nedeni olabilir (La Brooy vd., 1994):

- Altın mineral matrisinde kapanım halinde bulunması nedeniyle liç reaktifleri altına ulaşamayabilir (kapanım özelliği),
- Cevherde altın dışında bulunan mineraller liç reaktifleri ile reaksiyona girip siyanür ve oksijeni tüketebilir ve bu yetersiz siyanür ve/veya oksijen nedeniyle altın çözeltilemez (siyanür tüketen kompleks cevherler),
- Cevherdeki bileşiklerin bir kısmı çözünmüş altın siyanür kompleksini çökeltebilir veya adsorblayabilir (altın adsorblayıcı kompleks cevherler).
- Altın; tellüritler ve arsenitler, elektrum, aurostibnit (AuSb_2) ve maldonit (Au_2Bi) gibi çözünmez alaşımlar veya bileşikler halinde bulunabilir.
- Altın, oksitli cevherlerde demir oksit fazı ile kaplı olması nedeniyle siyanür tarafından çözünme hızı önemli derecede azalabilir.

Bazı cevherler prosesin stratejisini etkileyebilecek şekilde, bu faktörlerin birden fazlasını içerebilir. Bu yüzden cevher mineralojisi refrakterliğin derecesini belirlemektedir. Tablo 16’da siyanürleme başarısına göre refrakterliğinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 15. Altın cevherlerinin sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994; Lunt ve Weeks, 2005)

Tablo 16. Cevher refrakterliğinin sınıflandırılması (La Brooy vd.,1994; Riguelme, 2014)

Siyanürleme ile Altın Kazanımı, %	Refrakterlik Tanımlaması
< 50	Yüksek Refrakter
50–80	Orta Refrakter
80–90	Hafif Refrakter
90–100	Refrakter olmayan (serbest öğütme cevherleri)

1.3.1. Serbest Au/Ag Cevherleri

Ön hazırlama işlemine gerek duyulmadan gravite zenginleştirme ile rahatlıkla kazanılabilen plaser cevherler serbest öğütme cevherleridir. Ülkemizde de örneği Salihli Sart'da bulunan plaser altın cevherlerinden altın sallantılı masa ile kazanılabilmektedir. Knelson, Falcon konsantratör gibi modern gravite cihazlarında santrifüj kuvvetin etkisi de kullanılarak sonuçların başarısını arttırılmakta ve çok ince taneli cevherlerden altın kazanımında da yerini almaktadır. Ayrıca, kömür–yağ aglomerasyonu da alüvyal cevherler ve serbest cevherlere uygulanabilmektedir (La Brooy vd., 1994; Riguelme, 2014).

Bu cevherlerde; kırma ve öğütme işlemleri sonrası siyanürleme yapılarak altının tamamen serbestleşmesine gerek olmaksızın siyanür temasının olması amaçlanmaktadır. Öğütme altın kazanımını arttırılmasında etkili olabilmektedir. 0,2 gr/t'a kadar olan düşük tenörlü altın cevherlerinde yığın liçi uygulanırken cevherin geçirgenliği siyanür işlemini etkilemektedir. Bu sebeple cevher geçirgen değilse kırma işlemi yapılmak zorundadır. Eğer cevher ince boyutlu ise ya da içerisinde ince boyutlu kısımlar varsa, kireç, çimento veya polimerik reaktiflerle aglomerasyon yapılarak liç reaktifinin süzülme problemi giderilebilir (Çelik, 2004). Bu yöntem, düşük yatırım ve işletme maliyeti sayesinde düşük altın kazanımını (%60–80) dengeler. Yığın liç çözeltisinden genelde kolonda karbonlama (CIC) prosesi ile Au kazanılmaktadır. Yüksek tenörlü gümüş bulunan cevherler hariç bu tip cevherlere siyanür liçi ve ardından pülpte karbon (CIP) prosesi uygulanır. Çinko çöktürme prosesi ile kıyaslandığında katı–sıvı ayırımı, berraklaştırma ve oksijen uzaklaştırmasının olmaması bir avantajdır. Bu cevher tipinin; oksitli cevherlerinden farklı olarak, primer sülfür cevherlerinde genellikle refrakterlik özelliği bulunur ve daha ince öğütme ile giderilebilir. Pülpte reaktif sülfürlerin bulunması, oksijen talebine neden olmakta ve ilave oksidant (saf oksijen, hidrojen peroksit gibi) verilerek giderilebilir (La Brooy vd., 1994).

1.3.2. Refrakter Cevherler

1.3.2.1. Fiziksel veya Kimyasal Kapanımlı Cevherler

Cevherlerin mineralojik olarak incelenmesi normal olarak bir cevherin refrakterlik sebeplerini ortaya çıkarabilir. Cevher içerisindeki altının bulunma yerini ve cevher tipinin tanımlanması için optik ve elektron mikroskobu, elektron ve iyon mikroprobu gibi özel

mineralojik tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tekniklerle katı faz içerisinde 1 mg/t konsantrasyonuna kadar hassasiyetle altın içerikleri belirlenebilmektedir. Altın; cevherde bulunan diğer mineraller içerisinde birçok şekilde kapanım halinde olabilir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Dunn ve Chamberlain, 1997).

- Sülfür, oksit, silikat içinde fiziksel olarak kapanım halde,
- Elektrum, altın tellürler gibi altın alaşımları ve $AuSb_2$ (aurostibnit), Au_2Bi (maldonit) gibi altın bileşikler şeklinde kimyasal kapanım halinde,
- Arsenopiritin katı fazında bulunan altın gibi sülfür kafesindeki altın şeklinde,
- Kimyasal tabaka oluşumundan dolayı altın yüzey pasivasyonu gibi pek çok şekilde fiziksel ve kimyasal kapanımlar gerçekleşmiş olabilmektedir.

1.3.2.2. Siyanür Tüketen Cevherler

Elektrum içindeki altının kazanımında liç kinetiğini yavaşlayıp, siyanür tüketimi artabilir. Oksit ve sülfür reaksiyonları nedeniyle daha da fazla siyanür tüketirken, üretim maliyeti yükseldiği gibi, altın kazanım oranı da düşmektedir. Kompleks cevherler genellikle sülfürlü yapılar olan; pirotit ($Fe_{(1-x)}S$), markasit (FeS_2), kovallit (CuS), digenit ($Cu_{1,8}S$), kalkosit (Cu_2S), arsenik ve antimuan sülfür ve çinko sülfür minerallerini içerirler. Altın cevher içeriğinde %1 den fazla bakır sülfür mineralleri bulunursa; geleneksel siyanür liçi ile kazanımı, ancak kimyasal ön iyileştirme veya flotasyonla bakır uzaklaştırma ile ekonomik hale getirilebilir (La Brooy vd.,1994). Çünkü ortamdaki bakır mineralleri siyanürle bakır(I) siyanür kompleksi oluşturur ve siyanür tüketimi artabilir. Çözeltideki siyanür/bakır oranına bağlı olarak $CuCN$, $Cu(CN)^{-2}$, $Cu(CN)_3^{-2}$, $Cu(CN)_4^{-3}$ bileşikler oluşurken altın sadece $Cu(CN)_3^{-2}$ ve $Cu(CN)_4^{-3}$ bileşikler ile çözülebilmektedir (Çelik, 2004). Siyanür; bakır siyanürden Sceresini prosesi ile karbon üzerine yüklenen bakır siyanür bileşiğinin bakır sülfat veya sülfür ardından da siyanürün geri kazanımı şeklinde gerçekleşir. Alternatif olarak CuTech, Vitrokele, iyon flotasyonu veya iyon değiştirici reçineler ve SART (sülfürleştirme–asitleştirme–koyulaştırma ve geri dönüştürme) prosesi ile bakır–siyanür bileşiğinin kazanımı gerçekleşir (La Brooy vd.,1994; URL–21).

1.3.2.3. Oksijen Tüketici Cevherler

Sülfür içerikli pirotit gibi cevherler Fe(II)'nin Fe(III)'e oksitlenmesi ve sülfürlerin sülfata okside olması gibi reaksiyonlarla oksijen tüketirler. Oksidant ilavesi; saf oksijen, hidrojen peroksit veya kalsiyum peroksit gibi reaktiflerle karşılanabilir. Oksidant ilavesi özellikle ilk tankta kontrol edilmelidir, ancak kontrolü sağlayan oksijen elektrodu tuzlu su çözeltisinden dolayı kalibrasyon sorunları ortaya çıkarabilir. Sülfürler de siyanürle tiyosiyanat oluşturabilir. Ortamda düşük pirotit bulunması durumunda alkali ön havalandırma da pirotiti demir(III) oksit/hidroksit filmlerle pasif hale getirir ve daha geç çözünmesini sağlayarak siyanür verimini artırır (La Brooy vd., 1994).

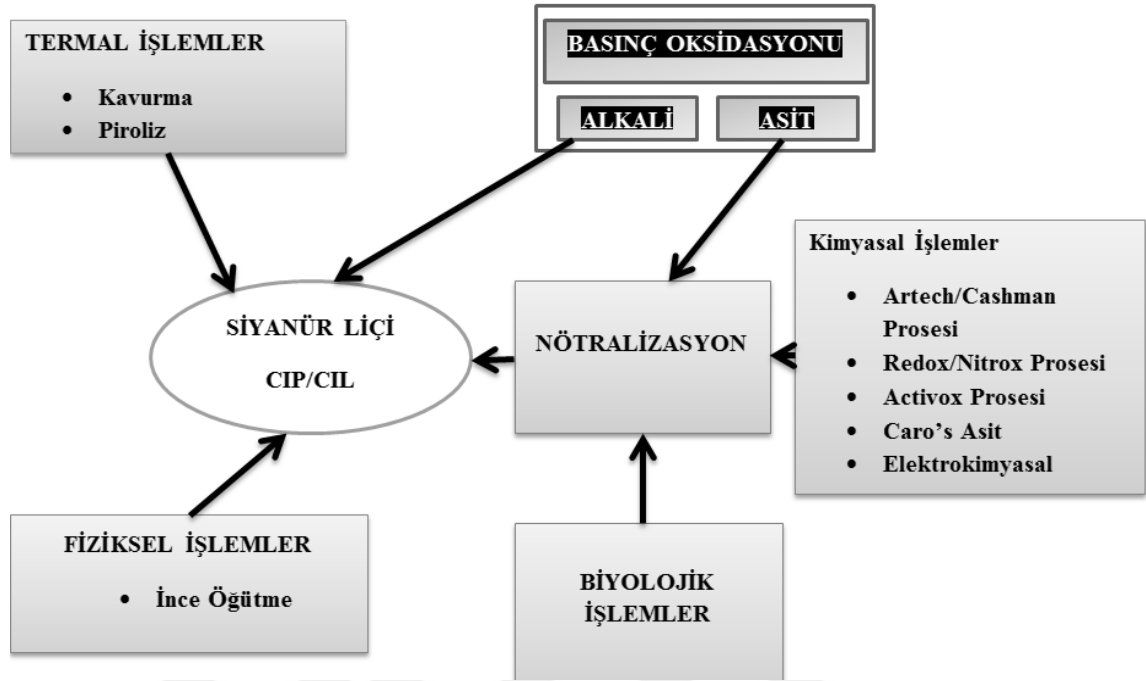
1.3.2.4. Altın Adsorblayıcı Cevherler (Preg–Robbing Ores)

Karbonlu minerallerin çözünmüş altını adsorbe etme özelliği bulunmaktadır. Bu durumu klor liçi ile ön oksitlenmesi ile bu mineraller pasif hale getirilirler. Ön işlem olarak kavurma, bakteriyel ön iyileştirme de kullanılabilir. Liç işlemine gaz yağı dizel gibi yağlar ilave edilerek bu mineraller pasif hale getirilse de $Au(CN)^{-2}$ bileşiğinin aktif karbon adsorbsiyonunu etkileyebilir. Bazı killerde, altın üzerine oluşturdukları ince kil tabakalarıyla $Au(CN)^{-2}$ bileşiğini etkilerler. Aktif karbon altını diğer adsorbentlere göre daha hızlı bünyesine alır, bu özellik sayesinde CIL prosesinde altın kazanımı gerçekleştirilebilir. Sülfürlerin adsorbsiyonu, siyanürün arttırılması, ön havalandırma ile daha oksitleyici yapılarak engellenebilir (La Brooy vd., 1994).

1.4. Refrakter Cevherlere Uygulanan Ön İşlemler

Günümüzde dünya altın üretiminin yaklaşık olarak 1/3'ünün refrakter olarak nitelendirilen cevherlerden yapıldığı iddia edilmektedir. Bu oranın yüzeye yakın oksitlenmiş altın yataklarının tüketilmesiyle hızlı bir şekilde artacağı bir gerçektir. Bundan dolayı, ekonomik ve çevre açısından uyumlu ön iyileştirme yöntemlerinin önemi önümüzdeki yıllarda daha çok artacaktır.

Refrakter altın cevherlerinin mineralojik yapısı ve altının cevher içerisindeki konumuna yani fiziksel–kimyasal oluşumuna bağlı olarak ön iyileştirme işlemleri Şekil 16'da gösterilmektedir (La Brooy vd.,1994; Ampofo, 2015).



Şekil 16. Refrakter cevherlerin ön iyileştirme işlemleri (La Brooy vd., 1994)

1.4.1. Fiziksel Ön Hazırlama İşlemleri

Refrakter altın cevherlerinde uygulanabilecek fiziksel ön işlemi olarak ince öğütme uygulaması tek seçenektir. Klasik öğütme ile cevher $<38 \mu\text{m}$ boyutuna veya değişik tipteki değirmenlerle çok ince boyutlara ($1-20 \mu\text{m}$) öğütülebilir. Çok ince öğütme için titreşimli, karıştırmalı ve jet değirmenleri kullanılmaktadır. Özellikle yüksek tenörlü konsantrelere uygulanabilen ve ayrıca yarı refrakter cevherlerde uygulama alanı bulan karıştırmalı değirmenler, enerji açısından en ekonomik değirmendir (La Brooy vd., 1994).

1.4.2. Termal Ön Hazırlama İşlemleri

Sülfür yapısına uygulanan bir yöntem olan termal ön işlemlerin ardından altına ulaşılabilir. Oksijenin varlığında sülfürün okside dönüştüğü proses kavurma olarak adlandırılmaktadır. Daha az yaygın olan piroliz yönteminde ise oksijensiz ortamda sülfürler farklı reaksiyon ürünlerine dönüşmektedir (Dunn ve Chamberlain, 1997). Kavurmada; mineral yapısındaki sülfürleri oksitlere dönüştürmek için ortamda oksijen bulunmalıdır. İşlem $800-900^\circ\text{C}$ 'de döner ya da dolaşımli akışkan yataklı kavurucularda

gerçekleşmektedir (Iglesias ve Carranza, 1994). Geleneksel ve maliyeti uygun bir yöntem olmakla beraber kükürt dioksit baca gazı emisyonları maliyeti arttırmaktadır. Metal sülfürün parçalanması, sülfid içindeki altının açığa çıkarılması, yüksek yüzey alanı ve poroziteye sahip kalsine hematit (Fe_2O_3) üretimi, kalsine içerisindeki pirotit ve Fe^{+2} sülfat gibi reaktif tüketen reaktif minerallerin oluşumunun azaltılması, arsenik ve sülfürün çevresel kabul edilebilir formlarda sabitlenmesinin sağlanması gibi farklı amaçlarla kavurma işlemi gerçekleştirilir (La Brooy vd., 1994; Çelik, 2004).

1.4.3. Kimyasal Ön Hazırlama İşlemleri

Bu yöntemlerde amaç sülfür matrisinin asitle kırılıp altının açığa çıkarılmasıdır. Bu ön hazırlama işlemlerinden bazıları Redox/Nitrox, Artech/Cashman, Activox, Caro's Asit, HMC boru reaktör prosesi ve elektrokimyasal işlemler olarak verilebilir. Nötralizasyon ve siyanür liçine alternatif olarak bu işlemlerden sonra asidik ortamlarda tiyoüre, klor, brom liçi uygulanabilir. Ancak bu uygulama sonrasında da liç artığının nötralize edilmesi gerekmektedir. Activox prosesinde ince öğütme hafif oksidasyon şartlarını sağlarken, Redox/Nitrox prosesinde nitrik asitle oksidasyon uygulanır. Artech/Cashman prosesi kalsiyum iyonları varlığında basınçlı hidroklorik asit liçi yöntemidir. $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 'de atmosfer basıncı altında oksidant olarak Caro's asidi (H_2SO_5) kullanan proses laboratuvar ölçekli olarak test edilmektedir (Iglesias ve Carranza, 1994). Arsenopirit pülplerinin elektrokimyasal prosesi laboratuvar ölçekli olarak araştırılmaktadır (La Brooy vd., 1994).

Refrakter altın gümüş cevherlerinde özellikle prustit, pirarjirit, tennantit, tetrahedrit, stibnit, enarjit ve jamesonit gibi mineraller içeren gümüş ve altın cevherlerinin sodyum sülfür ve sodyum hidroksit ile gerçekleştirilen alkali sülfür liçleri ile antimon ve arsenik mineralleri çözünmektedir. Bu işlemler sonrası yapısı bozunan ürünlerden Sb, As gibi elementlerin çözünmesi ve daha sonra siyanür ve alternatif reaktiflerle Au–Ag gibi değerli metallerin kazanımı ile liç işlemi gerçekleştirilmektedir. Alkali sülfür liçinde Na_2S aşağıdaki şekilde ayrışmaktadır (32) (Delfini vd., 2003; Awe, 2008; Awe ve Sandström, 2010; Awe vd., 2010). Bu uygulamalarda sıcaklığın ciddi metal kazanımına sebep olduğu anlaşılmaktadır (Veglio ve Ubaldini, 2001).



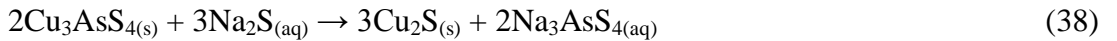
Alkali sülfür liçi esnasında S^{-2} iyonu hidrolizi gerçekleşirken (33), bu iyonun çözünürlük sabitleri uyarınca hidrolizini engellemek amacıyla ortama NaOH eklenir (34) (Delfini vd., 2003).



Altın alkali sülfid sistemlerinde çözünebilmektedir. Bu çözünme sülfid ve polisüfidler tarafından liçin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir (35) (Jeffrey ve Anderson, 2003; Anderson ve Twidwell, 2008). Alkali sülfür çözeltilerinde çözünen altın; elektroliz, sementasyon, çöktürme, solvent ekstraksiyon ve iyon değiştirme gibi yöntemlerle çözeltiden geri kazanılabilmektedir.



Gümüş taşıyan antimuan (tetrahedrit) (36, 37) (Awe ve Sandström, 2010; Awe vd., 2010) ve arsenik (enarjit) (38) (Tongamp vd., 2009) sülfotuzlarından alkali liçi ile bozundurulmasında ise alkali liç kimyası şu şekilde verilebilir;



Refrakter yapılı minerallerden süflürlü antimon minerallerinin alkali ortamda refrakterliğı bozulmaktadır. Son yapılan araştırmalarda alkali sülfid liçinde %13'lere varan altın kayıpları gözlenmiştir. Kayıpların yüksek sıcaklık ve yüksek sülfid konsantrasyonlarında daha da artış göstermiştir. Bu çalışmalar ışığında alkali sülfid liçine alternatif olarak NaOH ortamında alkali liç geliştirilmiştir. NaOH alkali liçi alkali sülfid liçine göre daha az reaktif tükettiğinden dolayı uygulanmasına olanak sağlamıştır. Alkali sülfid liçinde, altın kayıplarını kazanmak için ilave yatırım masrafları ortaya çıkacaktır. Ayrıca alkali sülfid liçi H_2S gazı oluşum potansiyeli taşıdığından çevresel açıdan sınırlandırmalar olacaktır (Celep vd., 2011).

1.4.4. Biyolojik Ön Hazırlama İşlemleri

Tiyobasillus tiyo oksidant ve tiyobasillus ferro oksidant gibi bakterilerle sülfür minerallerinin oksidasyon hızlarının arttırılması suretiyle kafes yapıları parçalanarak altının ve gümüşün siyanür liçine hazır hale getirilmesi amacıyla serbestleşmesi sağlanmaktadır (Sasaki vd., 1995). Sülfür minerallerinden piritin oksidasyon denklemi aşağıda görülmektedir (39) (La Brooy vd., 1994; Iglesias ve Carranza, 1994; Ampofo, 2015).



Bu proses; konvansiyonel siyanürleme–CIP/CIL prosesi ile kazanılamayan refrakter altın cevherlerinde ön işlem olarak uygulanan kabul görmüş bir teknolojidir. Batı Avustralya'daki Harbour Lights altın madeninde, arsenopiritik konsantrelere BIOX prosesi uygulanmaktadır. Brezilya'daki Sao Bento altın madeninde de BIOX prosesi ile basınçlı oksidasyon birlikte kullanılması suretiyle işletme maliyeti düşmüş ve tesis kapasitesi artmış bulunmaktadır (La Brooy vd., 1994; Ampofo, 2015).

Bu proste; sülfürlü mineraller kırma ve öğütme işlemi sonrası köpük flotasyonu ile kazanılır ve bu ön konsantre tekrar öğütüldükten sonra içerisinde bakteri bulunan ve ortama hava verilen karıştırmalı bir tanka gönderilir. Temel kontrol değişkenleri; sıcaklık, çözünmüş oksijen, pH ve besleme miktarı olan tankta 4–5 gün kaldıktan sonra ters akımlı bir seri tikinerde yıkanır, konvansiyonel siyanür liçine tabi tutulmaktadır. Tikiner çözeltisi nötrlenmekte ve oksidasyon esnasında çözünen arsenik; ferrik arsenat olarak çökelmektedir (La Brooy vd., 1994). Reaksiyon hızının yavaş gerçekleşmesi (sülfür konsantreleri için birkaç gün süreli oksidasyon), sıcaklığın dikkatli ayarlanmak zorunda olması, korozyona sebep olması, köpürme probleminin olması gibi olumsuzluklarına rağmen, atmosfere/çevreye duyarlılığı, sıcaklık ve basıncın yüksek olmaması nedeniyle özel ekipman ihtiyacına gereksiniminin olmaması, düşük yatırım ve işletme maliyetinin olması, basit tesis dizaynı ve işletilmeye alınma süresinin kısa olması gibi önemli avantajları bulunmaktadır (La Brooy vd., 1994; Çelik, 2004).

1.4.5. Basınçlı Oksidasyon ile Ön Hazırlama

Basınç oksidasyonu; metal sülfürlerin oksitlenerek sülfata dönüşmesi amacıyla uygulanır (Iglesias ve Carranza, 1994). Bu prosesin ardından siyanürleme–CIL/CIP işlemi gelmekte olup, nötralizasyonu ortadan kaldırmak için asidik liç sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Proses; refrakter sülfür minerallerin değerlendirilmesinde yerini almıştır. Genel olarak; ileri teknoloji gerektirmesi ve yüksek yatırım maliyeti dezavantaj olsa da sülfürlü minerallerin oksitlenmesinde önemli yeri bulunmaktadır (La Brooy vd., 1994; Çelik, 2004; Ampofo, 2015).

Asidik basınç oksidasyonu; 170–225°C sıcaklıkta (Long ve Dixon, 2004), 1–3 saat oksidasyon süresinde ve 4–5 kompartımandan oluşan otoklavda toplam basınç 1100–3200 kPa ve oksijenin kısmi basıncı 350–700 kPa olacak şekilde gerçekleşir. 200°C civarında çalışmak otoklavların imalat maliyeti düşürmektedir. 160°C'nin üzerinde sülfür sülfata geri dönüşümsüz okside olmaktadır. Bu durum, siyanürleme prosesindeki sülfürün siyanür tüketiminin azalması açısından önemli olmaktadır. Otoklavda ilk olarak pirit ve arsenopirit çözünerek ferrik, sülfat ve arsenat iyonlarına, daha sonra hidroliz ile skorodit, hematit, demir(III) sülfat ve jarositler gibi katı formlara dönüşürler (Ampofo, 2015). Reaksiyon hızı oksijen miktarı ile kontrol edildiğinden, ortama verilen oksijen ile beraber ince öğütme ile yüzey alanı artmış cevher için reaksiyon hızı da artacaktır. Oksidasyon hızının artışı, ısının ve dolayısıyla ekipman zararlarının artmasına sebep olmaktadır. Bu durumun önüne; aşırı çökeltme ve uygun redoks potansiyelinde pH 2'yi geçmeyecek şekilde, sülfürün sülfürik aside oksidasyonu ve dolayısıyla asidik ortamın varlığının sağlanması ile geçilebilmektedir. Alkali basınç oksidasyonunun yatırım maliyeti asit basınç liçi ile kıyaslandığında daha düşüktür. Fakat oluşan demir oksit/hidroksitlerin altın yüzeyini kaplaması nedeniyle altın kazanımı düşüktür. Bu proses; 100 – 220°C'de 3300 kPa toplam basınçta ve 140–180 kPa kısmi oksijen basıncında, nötr veya hafif nötr şartlar sağlanarak, yüksek karbonat (>%10 CO₃⁻²) ve düşük sülfürlü (<%2) cevherlerin oksidasyonunda uygulanır. Sonuçta; pirit, demir oksit/hidroksit ve sülfürik aside dönüşür (La Brooy vd., 1994; Iglesias ve Carranza, 1994; Çelik, 2004).

1.5. Literatür Özeti

1.5.1. Niğde Ulukışla Cevherinden Au/Ag Kazanım Çalışmaları

Cevher üzerinde zenginleştirme ve kazanıma yönelik yapılan ön araştırmalar hakkında ulaşılabilen ilk rapor Acarkan (1984)'a aittir. Bu çalışmada Bolkardağ maden yatağından alınan 14,5 gr/ton Au ve 415 gr/ton Ag içerikli cevherin mineralojik ve kimyasal özellikleri saptandıktan sonra altın ve gümüşün değerlendirilme olanakları araştırılmıştır. Kazanım çalışmalarında; boyut küçültme ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme, özgül ağırlık farklılığına göre zenginleştirme ve siyanür ile çözündürme işlemleri uygulanmıştır. Cevhere sarsıntılı masa ile ön zenginleştirme işlemi uygulanarak altın ve gümüşçe zengin kurşun konsantresi elde edilmiş, atıkta kalan Au ve Ag ise siyanürleme ile kazanılmaya çalışılmıştır. Ön zenginleştirmede, cevherdeki kurşunun %36,67'si, altının %44,08'i ve gümüşün %23,27'si kurşun konsantresine kazanılmakta, atık üzerine yapılan siyanür çözündürmesi ile de cevherdeki altının %47,10'u, gümüşün %46,26'sı çözültüye alınabilmiştir. Böylece genel Au ve Ag kazanımlarının sırasıyla %91,18 ve %69,53 değerlerine ulaştığı rapor edilmiştir (Önal, vd., 1985). Farklı tane boyutlarında gerçekleştirilen gravite ve flotasyon zenginleştirme testlerinde ise; 235 ppm altın, 3740 ppm gümüş ve %50,6 kurşun tenörlü konsantrelerin üretilebileceği rapor edilmiştir (Acarkan vd., 2009; Acarkan vd., 2011).

Tüprag tarafından saha üzerine işletmeye yönelik değerlendirme çalışması yapılmış olup bu projede yığın liçi işlemi ile çözündürme planlanmış ve daha sonra altın ve gümüşün karbon adsorpsiyonu ile kazanılması düşünülmüştür. Yapılan analizlerde altının %60–80 gümüşün ise %25–50 verimlerle kazanılabileceği belirlenmiştir (Metaleurop–Exploration, 1989). Yapılan siyanür deneylerinde ise; Ag için %28, Au için %52 kazanım verimlerinin elde edildiği, ince öğütmede de bu oranın Ag için %22–43, Au için %76–87 olduğu bulunmuştur (Celep vd., 2012). Bu durum gümüşün arjanto–jarosit yapısında bulunmasından, altının ise limonit götit lepidokrosit gibi yapılar içinde kapanım halinde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılmış çalışmalar değerlendirildiğinde Ulukışla cevherinden Au ve Ag'ün siyanür liçi deneyleriyle kazanımında alkali ön işlemin etkili olabileceği düşünülmektedir (Yoğurtcuoğlu vd., 2013–a ve b).

1.5.2. Jarositik Altın Gümüş Cevherleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

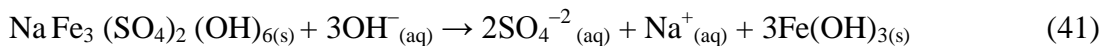
Alünit süper grubu; genel formülü $[DG_3(TO_4)_2(OH,H_2O)_6]$ olan 40'dan daha fazla olan minerali içermektedir. Bu grup, çoğunlukla çeşitli alt gruplara ayrılrsa da en basit birincil alt bölümü G kanyonları temelindedir (Patino vd., 2010; Salinas vd., 2001). Süper gruptaki bütün mineraller için G baskın katyonu üç değerliklidir. Minerallerin çoğunda G'yi Fe^{+3} ve Al^{+3} ile temsil etmekte, istisna olarak Ga^{+3} (Gallobendantit), V^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren nadir mineraller de vardır (Dutrizac ve Jambor, 2000, Dutrizac, 2004). Bu yüzden kabul edilen birincil grup Fe^{+3} veya Al^{+3} 'ün miktarının fazlalığına göre adlandırılmaktadır. Eğer mineraller; $Fe^{3+} > Al^{3+}$ içeriyor ise jarosit ailesi, $Al^{3+} > Fe^{3+}$ içeriyor ise de alünit ailesi olarak adlandırılır. Genel formülde bulunan D ise Na^+ , K^+ , Tl^+ , Ag^+ , Rb^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Pb^{2+}$, $\frac{1}{2} Hg^{2+}$ olabilirken T de $S > As$ ya da P olabilmektedir (Bayliss vd., 2010; Desborough vd., 2010; Ju vd., 2011). Genel olarak, jarosit grubundaki mineraller ve sentetik olarak oluşturulan bileşiklerinin isimleri Tablo 17'de verilmektedir (Sanchez vd., 1996; Dutrizac ve Jambor 2000; Cruells vd., 2000; Roca vd., 2006–2007, Kasaini vd., 2008; Patino vd., 2003–2010; Reyes vd., 2011). Liç çözeltilerinden demirin kısmen ya da tamamen giderildiği hidrometalurjik süreçlerde, demir yaygın olarak hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) olarak, bazen de götit (çoğunlukla $\alpha-FeO(OH)$ ve az miktarda da $\beta-FeO(OH)$) olarak ya da çeşitli jarosit ($MeFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) tipi bileşikler olarak çöktürülmektedir. En yaygın kullanılanlardan biri alkali iyonları ya da sistemdeki sülfatların ortadan kaldırıldığı jarosit yöntemidir (Salinas vd., 2001).

Doğal jarositlere bir örnek olarak Utah'da (ABD) bulunan Tintic Standard madeninde bulunan arjanto–jarositler verilebilir. 20.Yüzyıl başlarında 8–34 kg/ton Ag içeriklerine sahip bu oluşumdan gümüş üretiminin gerçekleştirildiği bilinmektedir (Patino vd., 2003). Tharsis–Huelva'daki (İspanya) hematit içeren plumbojarosit atıklarında da gümüş içeriklerine rastlanmıştır (Roca vd., 2006). Rio Tinto'da (İspanya) “gossan” cevherlerinde doğal jarosit mineralleri önemli miktarda gümüş içermektedir (Roca vd., 1999). Gümüş; arsenikli potasyum jarosit ve beudantit içerisinde katı faz içerisinde bulunmaktadır. Jarosit grubu minerallerin yapısında bulunan gümüş içeriğini siyanür liçiyle kazanmak güç olduğundan refrakter olarak sınıflandırılabilir. Gerek endüstriyel olarak çökeltilen ve gerekse doğal jarositlerin bünyesinde gümüş, arjanto–jarosit formunda ya da diğer jarosit bileşiklerinin yapısında yaygın bir şekilde bulunmaktadır.

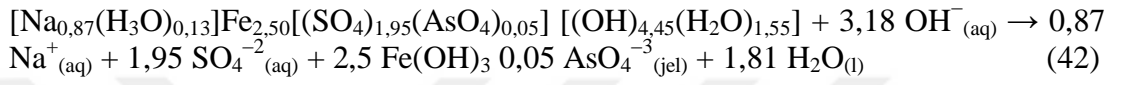
Tablo 17. Jarosit grubundaki mineraller ve sentetik olarak oluşan bileşikleri

Bileşik formülü	Mineral adı	Sentetik karşılığı
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosit	Potasyum jarosit
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Natrojarosit	Sodyum jarosit
$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Arjentojarosit	Gümüş jarosit
$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Amonyajarosit	Amonyum jarosit
$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	Plumbojarosit	Kurşun jarosit
$TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Doralşarit	Talyum jarosit
$Pb(Fe, Cu)_3(SO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Bevarit	Kurşun–bakır jarosit
$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Hidronyum jarosit	Hidronyum jarosit (sent.)
$RbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		Rubidyum jarosit
$HgFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$		Civa jarosit
$[Na_{0,87}(H_3O)_{0,13}]Fe_{2,50}[(SO_4)_{1,95}(AsO_4)_{0,05}]$ $[(OH)_{4,45}(H_2O)_{1,55}]$		Hidrate arsenikli natrojarosit– hidronyum jarosit
$[Na_{0,675}Ag_{0,005}(H_3O)_{0,32}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$		Natrojarosit–hidronyum–arjanto jarosit
$[K_{0,91}Ag_{0,007}(H_3O)_{0,083}]Fe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)}$		Arjantian potasyum jarosit
$[NH_4(0,95)Ag_{0,025}(H_3O)_{0,025}]Fe_{2,66}(SO_4)_2(OH)_6$		Arjantian amonyum jarosit
$[(NH_4)_{0,71}(H_3O)_{0,25}Ag_{0,040}]Fe_{2,85}(SO_4)_2(OH)_{5,50}$		Gümüş amonyum jarositin
$[Ag_{0,78}H_3O_{0,22}]Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$		Arjanto–jarosit–hidronyum jarosit
$(NH_4)_{0,71}Ag_{0,040}Fe_{2,85}(SO_4)_2(OH)_{5,50}$		Arjantian amonyum jarosit
$[(NH_4)_{0,70}(H_3O)_{0,24}Ag_{0,050}]Fe_{2,85}(SO_4)_2(OH)_{5,50}$		Arjantian amonyum jarosit
$[Pb_{0,32}(H_3O)_{0,35}Ag_{0,011}]Fe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)}$		Arjantian kurşun jarosit
$[K_{1-2x}Pb_xFe_3(SO_4)_{2-x}(AsO_4)_x(OH)_6]$		Potasyum jarosit–beudantit
$[Pb_{(0,5+0,5x)}Fe_3(SO_4)_{2-x}(AsO_4)_x(OH)_6]$		Beudantit–plumbojarosit

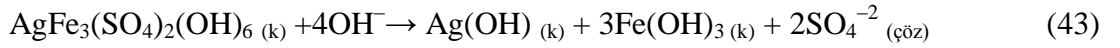
Yapılan araştırmalar jarosit minerallerinin alkali ortamda bozunmaya uğrayarak kendini oluşturan yapılara kolaylıkla ayrışabildiğini göstermektedir. Örneğin amonyum jarositin alkali ortamdaki genel stokiyometrik reaksiyonu (40) (Salinas vd., 2001) ve Natriyum jarositin alkali bozundurma prosesinde oluşan stokiyometrisi ise şu şekilde gerçekleşmektedir (41) (Patino vd., 1998; Hernandez, 2014);



Arsenik içeren natrojarositin alkali bozundurulması kristal kafesinden sülfat ve sodyum iyonlarının uzaklaşması ve çözelti içerisine difüze olmasıyla karakterize edilmektedir (42). Bunun yanı sıra arsenatın adsorbe olduğu bir demir hidroksit jelinin de oluştuğu görülmektedir. Deneysel veriler kimyasal olarak kontrol edilen azalan çekirdekli küresel tane modelinin geçerli olduğunu doğrulamaktadır. Arseniğin alkali bozundurma sonrasında katı atık içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Nispeten yüksek aktivasyon enerjisi, arsenikli natrojarositin normal şartlar altında duraylı olarak kalabildiğini göstermektedir (Reyes vd., 2011).

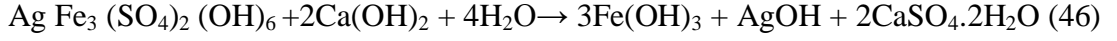
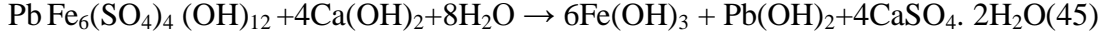
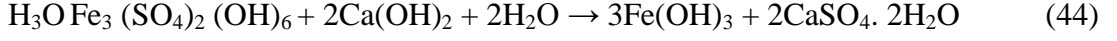


Sentetik arjanto–jarosit ve amonyum–jarositin alkali ortamda bozundurulması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Roca vd., 1993 ve 2006; Patino vd., 1998 ve 2003; Cruells vd., 2000). Arjanto–jarosit mineralinin alkali bozundurulmasıyla kristal kafes yapısından sülfat iyonları uzaklaştırılarak geride Fe–Ag hidroksit içeren bir katı jel oluşması sağlanmaktadır (43) (Roca vd., 1993; Patino vd., 2010).

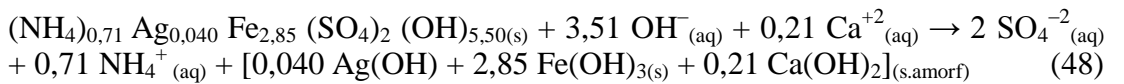
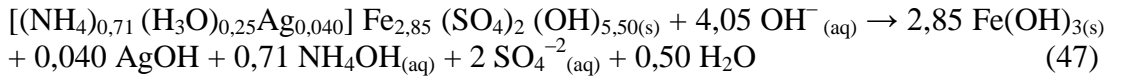


Kasaini vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; kompleks çinko atıklarından altın ve gümüşün kazanımı araştırılmıştır. Bu atıklar; çinko rafinasyon atıkları, çinko flotasyon atığı ve alkali çözelti ile ön işlem sonrası üretilen kalsine liç atıklarından oluşmaktadır. Mineralojik inceleme sonuçlarına göre %44 kuvars, %17 alümina silikat ve %12 jarositten oluşan bu kompozit atık örneklerinin 1,35 g/t Au ve 155 g/t Ag içerdikleri ve refrakter karaktere sahip oldukları belirtilmiştir. Bu kompleks atıklara kireç uygulaması 90°C sıcaklıkta, 2 saat uygulanmıştır. Siyanürleme işlemi için farklı NaCN (2,5–10kg/t) miktarlarını çalışmışlardır. Alkali ön işlem uygulaması olmadan, 40°C sıcaklıkta, 8 saat karıştırma ile liç kazanma verimleri %41 Au, %25 Ag'dir. Ca(OH)₂ ile ön işleme tabi tutulduğunda liç verimleri (%55 Au, %81 Ag) artmaktadır. Flotasyon ve liç atıklarından altın–gümüş kazanımını alkali ortam sonrası siyanürleme işlemi ile gerçekleştirmişler. Burada öğütme partikül boyutunun 200 µm'den 85 µm'ye düşürülmesi liçi pozitif etkimiştir. Fakat alkali uygulama altın gümüş liçinde daha önemli bir etkiye sahiptir. 100 kg/t kireç ve 10kg/t NaCN tüketilerek, %12'sini Ag jarositin oluşturduğu atıklardan Au ve

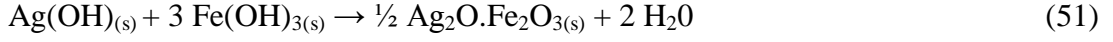
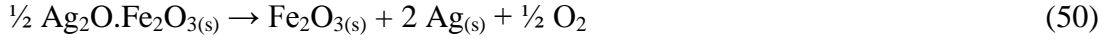
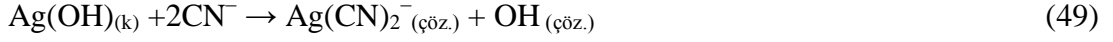
Ag sırasıyla %69 ve %90 verimlerle kazanılabilmektedir. H₃O–Pb–Ag jarositlerinin kireç ile bozunma reaksiyonları aşağıda görülmektedir (44, 45, 46) (Ahern ve Schaekers 2004; Kasaini vd., 2008).



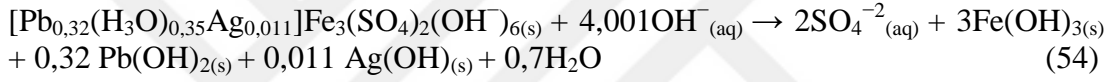
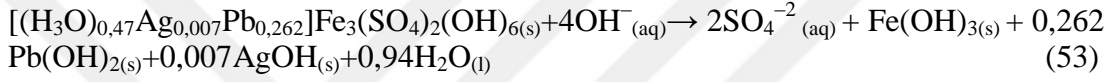
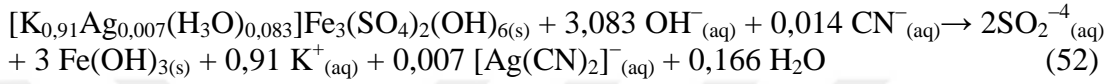
Gümüş amonyum jarositlerden gümüşün alkali ortamda siyanürle kazanılabilirliği üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Patino vd., 2003; Roca vd., 2006). Alkali ortamda jarosit yapısında bulunan gümüşün siyanürle kazanılma prosesinin alkali bozundurma ve siyanürle kompleksleşmeden oluşan iki aşamadan meydana geldiği belirtilmektedir (Roca vd., 1993; Patino vd., 1994). Çalışmalar sonucunda bozundurma işleminin yavaş gerçekleştiği, bu işlemi takip eden reaksiyon ürünlerinin kompleksleşme adımının ise hızlı bir adım olduğunu tespit edilmiştir. Gümüş amonyum jarositin bozundurma prosesinin stokiyometrisi (47) (Roca vd., 2006) ve sentetik arjantian amonyum jarositin kireç ortamındaki siyanürleme prosesinin stokiyometrik denklemi (48) şu şekilde verilmektedir (Patino vd., 2003);



Alkali bozundurma prosesinde, arjanto–natrojarositin yapısında bulunan gümüş ise katı kısımda kalarak [Ag(OH) kristali] sonrasında siyanür liçinde [Ag(CN)₂]⁻ kompleksi şeklinde çözümlenebilmektedir (49) (Patino vd., 1998; Cruells vd., 2000; Salinas vd., 2001; Patino vd., 2010). Bu süreçte, gümüş bozunma ürünlerinde muhafaza olur. Siyanürleme sürecinde gümüş [Ag(CN)₂]⁻ olarak çözeltiye geçer. KOH/KCN ortamı reaksiyon oranı ile NaOH/NaCN ile aynıdır. Bu reaksiyonun; reaksiyon oranını sodyum sülfat ya da sodyum klorür arttırır (Patino vd., 1998). Gümüş ferritinin, kısmi bozundurulma işlemi ile metalik gümüşün elde edilmesi 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (50, 51) (Patino vd., 2010).



Alkali ortamda arjantian potasyum jarositin siyanürleme süreci, sıcaklık ve OH^- iyonunun artması ile exponensiyel olarak azaldığı rapor edilmiştir. Arjantian potasyum jarositin (52) (Cruells vd., 2000) ve arjantian kurşun jarositin (53, 54) (Patino vd., 2011–2014) alkali+siyanürleme ortamındaki stokiyometrik formülü aşağıdaki gibidir.



Farklı jarositlerin reaktiviteleri birbirleriyle karşılaştırıldıklarında siyanürlemedeki reaksiyon hızının jarosit kafes yapısındaki yerine geçen iyon miktarının artışı ile azaldığı tespit edilmiştir (Patino vd., 2003).

1.6. Çalışmanın Amacı ve Gerekçesi

Ulukışla Bolkardağ cevheri; oksitlenme geçirmiş polimetallik bir cevher yatağıdır. Cevher; genel olarak limonit, götit, oksitli kurşun (serüzit, plumbo–jarosit), oksitli çinko (smitsonit, hidrozinkit, hemimorfit) minerallerinden oluşmakta ve 6–10 gr/t altın ve 150–200 gr/t gümüş içermektedir. Literatür incelendiğinde; altının nabit ya da elektrik şeklinde bulunduğu ve gümüşün ise jarositik mineralleri içerisinde bulunduğu belirtilmekle birlikte konu üzerine kapsamlı çalışmanın yapılmadığı görülmektedir (Yoğurtcuoğlu vd., 2013–a ve b). Cevherin mineralojik yapısını aydınlatacak incelemeler tam olarak gerçekleştirilmemiştir. Özellikle Au ve Ag metallerinin bulunuşu hakkında detaylı çalışmaların olmadığı görülmektedir. Bu sebeple de cevherin mineralojik yapısının ortaya koyulması önem arz etmektedir. Literatür araştırmalarında altın gümüş kazanımında yaygın olarak kullanılan uygulama; hidrometalurjik bir proses olan siyanürleme prosesidir (Sayın, 2010). Cevher üzerine gerçekleştirilen direkt siyanürleme çalışmalarında Ag

kazanımlarının %30 ve Au kazanımlarının ise %50 civarında kaldığı belirlenmiştir (Yoğurtcuoğlu vd., 2013–a ve b). Bu kazanım değerlerine göre cevherin refrakter olarak kabul edilmesi söz konusudur. Bu nedenle cevherin yapısına bağlı olarak uygun alternatif ön proseslerle değerlendirilmesinin gerekli olduğu açıktır. Jarosit minerallerinin ve bağlı olarak bulunan Ag'ün kazanımına yönelik literatür incelendiğinde alkali bozundurulma ve sonrasında uygulanacak siyanürleme işlemlerinin olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir (Yoğurtcuoğlu vd., 2013–a ve b). Oksidasyon ürünü olan ve önemli miktarlarda jarosit minerali içeren cevherimiz göz önüne alındığında siyanürleme öncesinde alkali işlem uygulamasının detaylı olarak araştırılması gerektiği ortadadır.

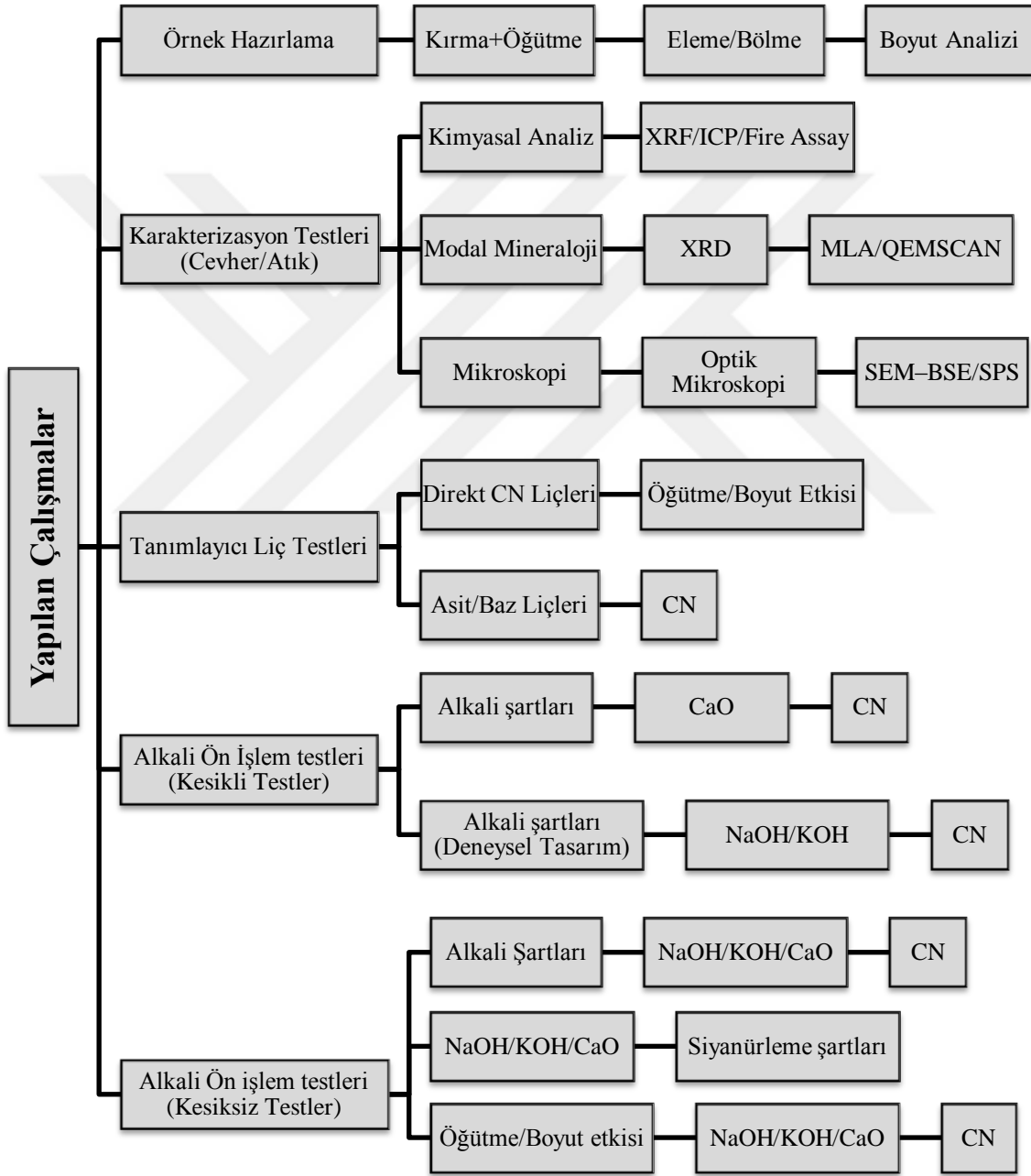
Yüz yılı aşkın zamandır bölgede madencilik faaliyetleri gerçekleşmiş olsa da kazanımlar genel olarak, kurşunun kazanılmasına yönelik pirometalurjik çalışmaları içermiştir. Günümüzde ise; Au/Ag açısından halen işletilmekte olan cevhere uygulanan işletme prosesinde; sıcak kireç sonrasında siyanürleme ile altın gümüş kazanımı gerçekleşmektedir. İşletme açısından değerlendirildiğinde; Au nispeten daha yüksek verimlerle (75–80) kazanılmasına rağmen özellikle Ag verimlerinin istenilen seviyelere (%60–70) yükseltilemediği görülmektedir. Bu verimsiz uygulama sonuçları atıklarda önemli miktarlarda Au/Ag kaybına neden olmakta ve konu üzerine detay araştırmaların gerçekleştirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu araştırmaların daha verimli bir alkali prosesin geliştirilmesi üzerine olduğu kadar aynı zamanda cevher mineralojisinin detaylı olarak ortaya çıkartılmasına yönelik olması gerektiği de bir gerçektir.

Bu sebeple bu çalışmada;

- Cevherin Au/Ag metallerine yönelik mineralojik yapısının detaylı olarak ortaya çıkartılması,
- Kabul edilebilir Au/Ag kazanımlarına ulaşmak için gerekli optimum alkali ön işlem ve sonrasında/birlikte uygulanacak siyanürleme prosesi parametrelerinin belirlenmesi,
- Olası verimsizliklerin sebeplerini daha doğru açıklayabilmek amacı ile kazanım çalışmalarından elde edilen atıkların karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında, ön hazırlık, karakterizasyon çalışmaları, tanımlayıcı liç testleri, kesikli/sürekli (kesiksiz) alkali ön işlem testleri ve siyanürleme testleri olarak gruplandırılan çalışmalar Şekil 17’de özet olarak verilmiştir.



Şekil 17. Araştırma planı şeması

2.1. Örnek Tanımı ve Hazırlama İşlemleri

Deneyleerde kullanılan numune; Niğde ili, Ulukışla ilçesi, Madenköy sınırları içinde yer alan Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş.' ye ait olan Bolkardağ tesisinden alınmıştır (Şekil 18). Yaklaşık 150 kg cevher numunesi deneyleer öncesinde -1 mm tane boyutunda kırma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 18. Gümüştaş Bolkardağ tesis cevher yığın fotoğrafları

Cevher, tesisten getirildikten sonra nemli olması nedeniyle neminin giderilmesi amacıyla temiz bir yüzeye serilmiş, daha sonra paçallanmış ve ardından da -1 mm'lik elekten elenerek, elek üstü çeneli kırıcıda kırılmış ve elek altı numunesi ile karıştırılarak, homojenlenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Homojenlenmiş bu numune konileme dörtleme ile yarıya bölünmüştür. Bu ilk numune şahit numune olarak saklanmıştır. Daha sonra yaklaşık 70 kg'lık numune konileme dörtleme yöntemi ile ayrılmıştır. Ayrılan numuneler sırasıyla; 35-17,5-8,75-4,375-2,18-1,09 kg olacak şekilde numune bölücülerden bölünerek sonuçta ortalama 0,9-1 kg'lık numuneler elde edilmiştir. Deneyle öncesinde uygulanan her bir öğütme, bu yaklaşık 1 kg'lık örneklere uygulanmıştır. Analizlere gönderilecek numunelerde bu şekilde 1 kg'luk numunelerden öncelikle 0,5 kg

şahit numunesi ayrılarak numune bölme suretiyle gerekli olan miktara göre 50 gr'dan 1 gram numuneye kadar dikkatli bir şekilde numune bölücülerde ayrılmıştır. Niğde Ulukışla da gerçekleştirilen deneylerde, öğütmeler sonrası otomatik numune bölücü kullanılarak ayırım gerçekleştirilmek suretiyle deney yapılmasına özen gösterilmiştir.

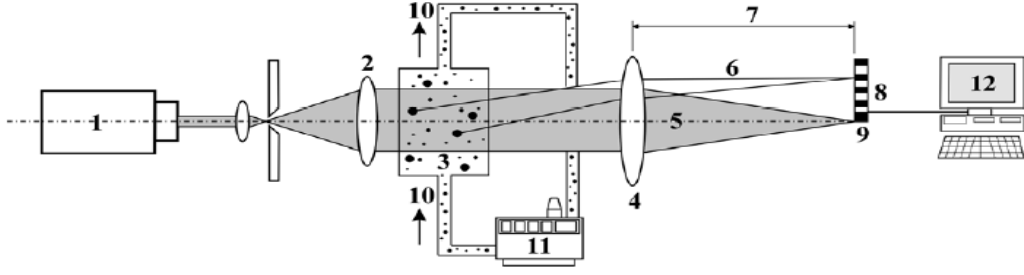
Tüm öğütme süreleri (0–1–3–5–7–10 –30 dk.) çubuklu değirmende %50 katı oranında çalışılmıştır. Numuneler öğütme sonrası deneyler için numune bölücüde ayrılmıştır. Gerçekleştirilen alkali ve siyanür deneyleri sonrasında numuneler katı–sıvı ayırımına tabi tutulmuştur.

2.1.1. Tane Boyut Analizi ve Boyut Sınıflama

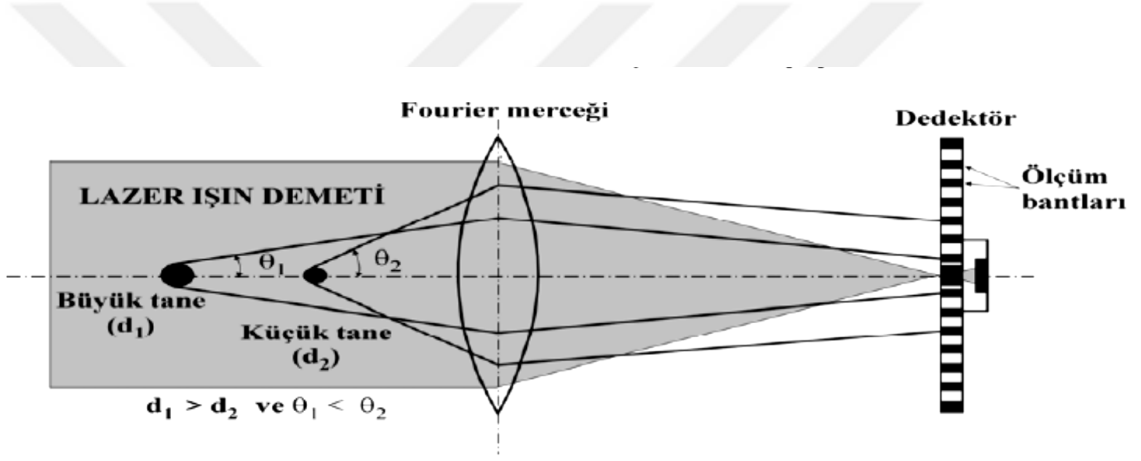
Malvern Mastersizer/lazer kırınım cihazı (Şekil 19) ile 0,02 ile 2000 μ m arasındaki tanelerin dağılımlarını belirlemektedir. Bu cihaz; lazer kırınım yöntemine göre çalışmaktadır. Numune yaklaşık 800 ml su içerisine çok az bir miktar ilave edilip karıştırılacak şekilde sürekli dolaşım yaparak lazer ışınlarının önüne pompalanır. Bu sırada, ölçüm hücresindeki zemin tanelerine çarpıp belli açılarla kırılan lazer ışınları, Fourier merceğinden geçerek dedektörün üzerine odaklanmaktadır. Dedektörün üzerine düşen ışınlar bilgisayara bağlı analog–dijital dönüştürücü vasıtasıyla aynı anda sayısallaştırılarak bilgisayara aktarılmakta ve özel bir yazılım vasıtasıyla ışınların kırılma açısından tane büyüklüğü, yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanmaktadır (Saklar vd., 2000; Özer vd., 2007–2009).

Tanelerin büyüklüğüyle, tanelere çarparak kırılan ışınların kırılma açısı arasında ters orantı ilişkisi bulunmaktadır. Büyük taneler küçük açıyla, küçük taneler ise daha büyük bir açıyla gelen ışınları kırarlar. Şekil 20'de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak; tane büyüklüğü ve dağılımı belirlenmiş olur (Saklar vd., 2000; Özer vd., 2007–2009).

Tane boyu analizi Malvern Mastersizer cihazında, ölçümler sulu ortamda, 4 numunenin ortalaması alınarak bulunmuştur. Refraktivite indeksi numuneye göre ortalama bir değer olan 1,520 olarak belirlenmiştir. Tüm bu prensiplere göre yapılmış olan ölçümler için K.T.Ü. Maden Mühendisliğinde bulunan Malvern Mastersizer MU 2000 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 19. Lazer kırınım cihazının genel kurulumu (Özer vd., 2009) 1. Lazer kaynağı, 2. Işın genişletici, 3. Ölçüm hücresi, 4. Fourier merceği, 5. Herhangi bir taneye çarpmayan ışın demeti, 6. Aynı büyüklükteki tanelere çarparak kırılan ışınlar, 7. Merceğin odak uzaklığı, 8. Çok elemanlı dedektör, 9. Merkezi dedektör, 10. Süspansiyonun akış yönü, 11. Örnek hazırlama ünitesi, 12. Bilgisayar



Şekil 20. Tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açıları arasındaki ters orantı ilişkisi (Özer vd., 2007)

2.2. Kimyasal Analizler

Cevherin kimyasal bileşimi (katı analizleri) ACME (Kanada) Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen katı ve sıvıların rutin kimyasal analizleri ACTLABS (Kanada) Laboratuvarlarında, Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında ve Niğde Ulukışla Bolkardağ Tepeköy Ar-Ge laboratuvar imkânları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler XRF, ICP ve AAS cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Analize hazırlık aşamalarında küpelasyon, camlaştırma, multi asit çözündürme gibi analiz sistemine ve gerekliliğine uygun ön hazırlık işlemleri uygulanmıştır. Çözeltide siyanür konsantrasyonu ise titrasyon yöntemi ile takip edilmiştir.

2.2.1. AAS Analiz Yöntemi

Çözelti ve katı (cevher/ürün/atık) Au/Ag analizleri Perkin Elmer AA200 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde yapılmıştır.

Siyanür öncesi ve siyanür liçi deneyleri boyunca ve siyanür deneyi sonrası, atık katı çözündürmesi ve ana numunenin çözündürülmesi aşamalarında alınan sıvı örnek/çözeltiler Perkin Elmer-AA 400 AAS cihazında Au-Ag ve bazı aşamalarında da Pb, Zn, Fe ve Cu (Tepeköy deneylerinde) analizleri yapılmıştır.

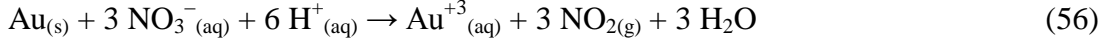
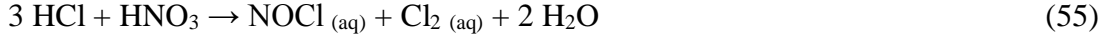
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile metal tayininde, 1000 (± 2) mg/L metal derişiminde Tablo 18'deki gibi Au, Ag, Pb, Zn, Fe stok çözeltiler (Merck) kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon işleminde her metal için $\geq 0,99$ korelasyon katsayısı (R) koşulu sağlandıktan sonra numune okumaları gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2 paralel ölçüm alınarak ve her ölçümde 3 okuma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, bu okumaların ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Tablo 18. AAS analiz standart parametreleri

Element	Standartlar mg/L	Standart matriksi (ortamı), mol/L
Au	0,5, 1, 5	2M HCl
Ag	0,5, 1, 5	0,5 M HCl
Pb	2, 4, 8, 12	0,5 M HCl
Zn	0,1, 0,5, 1, 2	0,5 M HCl
Fe	0,5, 1, 3, 5	0,5 M HCl

2.2.1.1. Katı Örnek Çözündürme Yöntemi

Katı numuneler kral suyunda (aqua regia) çözündürülmüştür. Altın ve platin gibi metallerin asitten az etkilenmesi ya da etkilenememesi nedeniyle, bu kuvvetli asit çözelti tepkimesinde gerçekleştirilmiş ve başarıya ulaşmıştır. Hidroklorik asit ve Nitrik asidin 3:1 oranında karıştırılmasıyla oluşan bu çözeltinin Ebu Musa Câbir bin Hayyam tarafından ilk kez kullanıldığı tahmin edilmektedir (55, 56, 57) (URL-22).



En güçlü oksidantlardan biri olan nitrik asit, en ince boyutlardaki altını dahi çözüp altın iyonuna dönüştürür. Ortamdaki hidroklorik asit ise bu iyonlarla birleşir. Altın iyonları eksildiğinden denge hali bozulur, bu da daha fazla altının çözünmesine yol açar.

Siyanür liçi deneylerinin sonunda yaklaşık 5–6 gr numune hassas terazide tartıldıktan sonra 100 ml'lik beherlere koyulmuştur. Bu beherler ısıtılmış ocak üzerinde ve çeker ocakta içerisinde 4 asit eklenerek buharlaştırılmak suretiyle katının sıvı hale gelmesine kadar karıştırılmaktadır. Bu asitler 5 ml HCl, 2,5 ml HNO₃, 2,5 ml HClO₄ ve 2,5 ml HF'tir. Daha sonra 20 ml HCl daha eklenerek ocağın kendi sıcaklığında 15 dk. bekletilir. Bu işlemden sonra 50 ml'lik balon jöjelere süzgeç kâğıdından geçirilerek 50 ml'ye saf su ile tamamlanmak suretiyle AAS'de okunacak şekilde hazırlanmış olur.

ACME Laboratuvarında gerçekleştirilen değerli metal analizi olarak Au–Ag fire assay analizi ile ölçülmüştür. Altın ve gümüş analizleri küpelasyon (fire assay) yöntemiyle ve diğer element analizleri sıcak 4 asit (HF, HCl, HNO₃, HClO₄) çözündürmesi sonrasında ICP–ES (Inductively Coupled Plasma–Emission Spectroscopy) yöntemleri ile yapılmıştır.

2.2.2. ICP Analiz Yöntemi

Bu analizler ACME Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sülfid ve silikat cevherleri için ICP–ES (ICP Emisyon spektrometre) sıcak 4 asit çözündürme ile gerçekleştirilir. Multi element analizi gerçekleştirilmiştir. 1 gram numune analiz için yeterlidir.

2.2.3. XRF Analiz Yöntemi

Tüm kayaç analizleri; yetersiz çözünme, matriks etkisi ve homojen olmayan dağılım gibi yaş kimyasal analizlerdeki olumsuzlukları gidermek için daha uygun olan LiBO₂ eritisi sonrasında X–Işınları Floresans (XRF) yöntemi ile yapılmıştır. Bu analizler ACME Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Tüm kayaç XRF analizinde ise; temel elementler ve ateşle kayıp ya da kızdırma kaybı (LOI) değerleri bulunmuştur. LiBO₂ füzyon ile büyük oksitler ve kayıp XRF analizinde izlenir. XRF, sulu metotlarda bulunan, küçük numune

boyutu, tamamen çözünmeme, matriks etkisi, numunenin homojen olmaması gibi zorluklardan mustarip olmayan fiziksel bir metottur. Analiz için 12 gram gerekmektedir.

Toplam C ve Toplam S analizlerinde 2 gr pülp şeklinde dedeksiyon limitleri %0,02 olacak şekilde tek element ölçümü yapılmıştır.

ACTLABS Laboratuvarlarında gerçekleştirilen atık ve ürünlerin değerli metal analizi olarak Au–Ag fire assay analizi ile ölçülmüştür. Au 0,03–10000 gr/t, Ag de 3–1000 gr/t olacak şekilde 30 gram numune kral suyunda çözülerek analiz edilmiştir.

Tüm metal analizleri için; ICP–OES+ICP–MS analizi gerçekleştirilmiştir. Sodyum peroksit füzyon; özellikle sülfidlerin ve refrakter minerallerin bozundurulmasında, nikel sülfid yataklarında tercih edilen bir metottur. Ancak sodyum için sonuç vermeyen bir analizdir.

SO₄ analizi 1 gram numuneden (%0,3) IR analizi ile –74 µm numuneye uygulanmaktadır.

2.2.4. Küpelasyon Analiz Yöntemi

Niğde Ulukışla'da gerçekleştirilen küpelasyon işleminde cevher/atık numuneleri hazırlanıp numunelerden 15 gr. numune tartıldı ve ergitme potasına konuldu. Cüruf yapıcı olarak; kurşun oksit, akışkanlık için Na₂B₄O₇ (susuz boraks), kaynamayı hızlandırması amacıyla susuz sodyum karbonat (Na₂CO₃), SiO₂ ve un gerekli miktarlarda ergitme potasının içine ilave edildi. Ergitme potasının içinde, reaktifler ve numune iyice karıştırıldı. Fırın sıcaklığı 1560°F (yaklaşık 850°C)'de iken potalar fırına yerleştirildi. Fırının sıcaklığı 40–55 dakikalık zamanda uygun aralıklarla 1922°F (yaklaşık 1050°C)'ye yükseltildi. Ergimiş olan karışım uzun demir maşaların yardımıyla fırından çıkartılarak çelik potalara boşaltıldı. Soğuması için beklendi. Daha sonra cüruf ve kurşun düğme çekiç ile kırılarak ayrıldı. Kurşun düğmeler, çekiçle cürufundan temizlenip tel fırça ile fırçalandı. Küpel tepsilerine yerleştirilen küpeller, 1750°F (yaklaşık 950°C) sıcaklıkta 20–30 dakika fırında ön ısıtmaya tabi tutuldu. Sıcak küpeller kurşunlar maşa ile sırayla yerleştirilip kurşunun uçması beklendi ve inciler ortaya çıktı (Şekil 21). Bu kupellerden elde edilen inciler tartıldıktan sonra uygun çözücülerde çözüldü. Çözünen bu çözeltilerden AAS yardımıyla Au ve Ag analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 21. Gümüştaş Ar-Ge Laboratuvarından küpel ve inci görünümü

2.2.5. Siyanür Miktarının Tayini

Tüm siyanür deneyleri esnasında ve liç sonunda çözeltilerin serbest siyanür tayinleri gümüş nitrat (AgNO_3) titrasyonu ile yapılmıştır. Bunun yapılma amacı çözüldürme esnasında başlangıç siyanür konsantrasyonunun belirlenen zaman aralığında kontrollerinin gerçekleşmesi ve eksilmesi durumunda yerine koyulması suretiyle siyanür konsantrasyonunu sabit tutmaktır. Bunun için;

$2\text{CN}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{NO}_3^-$ formül baz alınarak siyanür konsantrasyonuna göre hesaplamalar düzenlenir. Liç çözeltilisinden alınan miktar, üzerine 200 μL 0,05 M NaOH ve 10 damla rodanin (asetonla hazırlanmış %0,02'lik rodanin (p-dimethylaminobenzalrhodanine; %0,02) indikatörü ile gümüş nitrat (AgNO_3) titrasyonu yapılarak, ortamın siyanür tüketimine bağlı olarak Ag^+ iyonlarının rodanin ile kompleks oluşturmaya başladığı renk dönüşüm noktasına göre yani; sarıdan pembeye dönmesi ile işlem sonuçlanır. Bu renk değişimi dönüm noktası olarak adlandırılır.

$$C_{\text{NaCN}} = (1,96) * \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{örnek}}} \text{ olarak hesaplanır.}$$

Burada; C_{NaCN} : örneğin siyanür konsantrasyonu (gr/L); V_{AgNO_3} : titrasyon için eklenen AgNO_3 hacmi (ml); $V_{\text{örnek}}$: çözeltiden alınan örnek hacmidir (ml). Bu işlemlerin sonucunda başlangıç konsantrasyonundan eksilmiş miktarı çözeltiliye eklenerek siyanür işlemi aynı konsantrasyonda devam ettirilmiş olur.

2.3. Mineralojik Analizler

Altın ve gümüş içeren cevherlerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi, uygun ve etkin bir üretim yönteminin seçimi ve proses esnasında beklenen davranışını tahmin etmede anahtar bir faktör olup, mineralojik olarak altının refrakterliğinin belirlenmesi son derece önemlidir (Goodall ve Scales, 2007). En uygun yöntem seçimi mineralojik yapının iyi analiz edilmesine bağlıdır. Cevherlerde Au/Ag miktarının ya da bulunuş şeklinin belirlenmesi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Uygulanacak olan yöntemi belirleyecek olan en önemli faktör cevher mineralojisidir. Altın ve gümüşe eşlik eden yapıların belirlenmesinde kullanılan yöntemler Tablo 19’da özetlenmiştir.

Tablo 19. Au/Ag ve bağlı bulunduğu mineral yapılarını tanımlamak için kullanılan yöntemler (Chryssoulis vd., 2004; Zhou ve Cabri, 2004; Marsden ve House, 2006)

Analiz	Belirleme Limiti	Uygulama
FA	0,1–50ppm	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Siyanür liçi	–	Siyanürle çözünebilen altın miktarı
GC	–	Altın ve altın içeren mineraller konsantrasyonu
ADL		Karbonatlar, sülfidler, silikatlar ve diğer mineraller ile ilişkili altının belirlenmesi
OMS	$\cong 0,5\mu\text{m}$	Altın tanelerinin ve minerallerin, alterasyonun ve yapı özelliklerinin belirlenmesi
ADIS	–	Altın tarama ve ölçülmesi
SEM	Yarı kantitatif	Altın tarama, mineral ve yüzey morfolojisi belirleme
IA	1,5–3 μm	Altın tarama, mineral ve yüzey morfolojisi belirleme, serbestleşme ve modal analizi
EPMA	%0,1 EDX, %0,02 WDX	Altın ve ilişkili minerallerin analizi
D–SIMS	Düşük ppb	Sülfidler ve demir oksit minerallerindeki altın miktarının ölçülmesi
μ –PIXE	5–20ppm Au	Sülfidler ve silikatlar içindeki altının ölçülmesi
LAM–ICP–MS	ppb	Sülfidler, silikatlar ve oksitler içindeki altının ölçülmesi
TOF–LIMS	ppm	Altının yüzey kimyasının belirlenmesi

Bu çalışmada fire assay analizi yani potada eritme analizi, siyanür liçi, asit ön tanımlama liçi, cevher mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), SEM ile miktarsal belirleme yöntemleri kullanılarak mineralojik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

2.3.1. Cevher Mikroskobisi

Optik mikroskoplar, minerallerin tanımlanması, miktarlarının tane sayım yöntemiyle belirlenmesi amacıyla kullanılan en bilinen ve ucuz ekipmanlardır (Goodall ve Scales, 2007). Optik mikroskop ile istatistiksel anlamda önemli bir veri setinin sağlanmasının zor olmasından dolayı otomatik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Optik mikroskoplu otomatik görüntü analizi sistemlerine örnek olarak Clemex yazılımı gösterilebilir. 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 olamamaktadır. Buna rağmen otomatik mineralojik analiz tekniklerinde hızlı ve daha düşük maliyette analize imkân vermesiyle altın madencilik endüstrisinde çok önemli fayda sağlamaktadır. Bu özellikle dünyada refrakter tip cevherlere artan ilgiden dolayı da önem kazanmıştır. Mineralojik analiz; Jeoloji Bölümünde bulunan Nikon Polarizan Mikroskop ile parlak kesitler üzerinde yapılmıştır.

2.3.2. Kesit Hazırlama İşlemleri

Cevherden tane boyutlarına göre seçilmiş parçalardan parlak kesitler epoksi reçinede kalıba dökülerek ve ayrıca ana kayalardan da alınan parçaların kesilerek alüminyum oksit parlatma tozlarıyla kademeli olarak parlatılmıştır. Söz konusu bu parlatılmış örnekler cevher mikroskobunda, Şekil 22'deki gibi kayaç örneklerinden ve Şekil 23'deki gibi de epoksi reçinede tane boyut fraksiyonlarına göre hazırlanmış örneklerden incelenmiştir.



Şekil 22. Tesisten alınmış kayalardan hazırlanmış örnekleri



Şekil 23. Mikroskobik incelemeler için epoksi reçinede hazırlanmış örnekler

2.3.3. XRD İnceleme Çalışmaları

XRD analizi ile mineral tanımlaması ve kantitatif analiz yapılmıştır. Seramik havan ile toz haline getirilmiş (+ 200 μm ve - 200 μm) numune korundum ile karıştırılmış ve standart bir kap içine doldurulmuştur. Korundum; numune içerisindeki amorf maddenin X-ışının miktarını ölçmek için, bir iç standart olarak kullanılır. X-ışını difraksiyon analizi, Cu X-ışını kaynağı ve bir X'celerator dedektörü ile donatılmış bir Panalytic X'Pert Pro difraktometre üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu cihazın çalışma koşulları; 40 kV/ 40 mA; tarama aralığı (2 θ) 5–80; adım boyutu 0.017 (2 θ); süre 50,165 adım / saniye; sabit sapma aralığı, açı 0.25°–0,5°; numune dönüşü 1 devir/sn'dir. Kristalin mineral fazların miktarları Rietveld yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Rietveld yöntem, kristal yapı bilgilerinden tüm kırınım modelinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Deneylerde kullanılan numunelerin ürün ve atıkları üzerine XRD analizi de aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

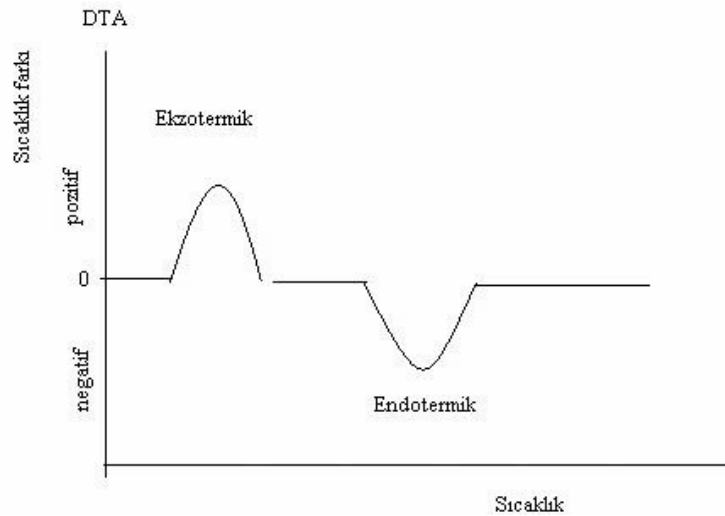
2.3.4. TG/DTA İncelemeleri

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25–1600°C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir (URL–23).

Diferansiyel ısı analizi anlamına gelmektedir. Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark,

sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise ekzotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Bu olaylar Şekil 24’te gösterilmektedir (URL–23).

DTA analizi TG analizinin diferansiyel görünümüdür. Yani DTA referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) ölçülmesi tekniğine dayanır. Ölçülen sıcaklık farkı (ΔT), zamanın veya (ısıtma lineer ise) sıcaklığın bir fonksiyonu $\Delta T=f(t)$ veya $\Delta T=f(T)$ olarak izlenebilir. Fırın içerisinde iki kap bulunur. Bunlardan biri referans, diğeri ise örnek madde kabıdır. Ölçülen sıcaklık farkı (ΔT), örnek maddesinin sıcaklığı (T_{δ}) ile referans maddesinin sıcaklığı (T_r) arasındaki farktır. Kısaca $\Delta T=T_{\delta}-T_r$ olarak ifade edilir. Erime ve buharlaşma gibi endotermik olaylarda, örneğin sıcaklığı T_{δ} , referansın sıcaklığından (T_r) geri kalır ($T_{\delta}<T_r$). Bu durumda ΔT negatif çıkar ve eğrideki endotermik pikler aşağıya yöneliktir. Ekzotermik tepkimelerde ise bu durum tam tersinedir. Ekzotermik pikler yukarıya doğru yönelir. Çünkü örnek maddesindeki sıcaklık T_{δ} , referans maddesinin sıcaklığından (T_r) yüksektir ($T_{\delta}>T_r$). Bu durumda ΔT ’nin değeri pozitifdir. Elde edilen endotermik pikin veya ekzotermik pikin altında kalan alan ise, entalpi değişiminin değeri ile orantılıdır (Alp vd., 2008).



Şekil 24. DTA analizinin ekzotermik ve endotermik bölgelerinin gösterimi (URL–23)

2.3.5. Mikro Analitik Teknikler

Taramalı elektron mikroskoplarla donatılmış enerji saçınımlı (SEM–EDS) otomatik elektron ışın demeti sistemlerinde daha ayrıntılı ve doğru bilgi elde edilebilmektedir. Otomatik kontrollü SEM–EDS sistemlerine bağlı olarak kantitatif mineralojik yaklaşımları ve uygulamaları son yıllarda madencilik endüstrisinde geliştirilen QEM*SCAN (Goodall vd., 2005–a; Goodall, 2008) ve MLA sistemleriyle başarı sonuçlar elde etmiştir (Xu vd., 2015). Ticari olarak pazarlanan bu sistemlerin çok çeşitli metalik cevherler ve hatta kömür üzerinde oldukça başarılı uygulamaları bulunmaktadır. Farklı numune tipleri ve farklı mineralojik bilgi gereksinimini karşılayabilmek için yedi temel MLA ölçüm modu bulunmaktadır. Bunlar; standart BSE serbestleşme analizi (BSE), kapsamlı/genişletilmiş BSE serbestleşme analizi (XBSE), seyrek/dağınık faz serbestleşmesi (SPL), partikül X ışını haritalama analizi (PXMAP), seçilmiş partikül X ışını haritalama analizi (SXMAP), X ışını modal analizi (XMOD) ve nadir faz araştırması (RPS) metotlarından oluşmaktadır (Gu, 2003). WDS (wavelength dispersive X–ray spectrometry) daha yüksek enerjili çözünürlük, düşük dedeksiyon limitleri ve hafif elementlerin belirlenmesi gibi özelliklerinden dolayı EDS (energy dispersive spectrometry) sistemlerine göre daha avantajlıdır (Andrews, 2007; Tanaka vd., 2008). WDS spektrometreleri genellikle elektron mikro–prob analizörleriyle (EPMA) birlikte kullanılırlar. EPMA altın minerallerinin kompozisyonunun belirlenmesinde en etkili mikro analitik tekniklerden biridir (Reed, 1990; Chryssoulis ve Cabri, 1990). Düşük dedeksiyon limitlerine sahip olan bu teknik majör ve minör element analizler için en yaygın yöntem olarak kullanılmaktadır (Newbury vd., 1986). Mevcut yöntemlerin etkili olmadığı durumlar için, özellikle refrakter altın cevherlerinde rastlanılan “invisible” altın oluşumlarının belirlenmesinde kullanılan pek çok yöntem geliştirilmiştir (Cabri vd., 1989; Cook ve Chryssoulis, 1990). Geniş bir kullanım alanı bulunan mikro analitik teknikler, cevher örneğinin küçük hacmindeki alanlarının mikro ışınlar aracılığı ile analizi olarak tanımlanabilir (Paktunç, 1996). Bu alanda elektron mikro prob analizörü (EPMA), proton indüksiyonlu X–ışını analizörü (PIXE–proton Induced X–ray analyser) (Chen vd., 2002; Goodall vd., 2005–b), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS–secondary ion mass spectrometry) (Paktunç, 1996) ve XAFS–(x–ray absorption fine structure spectroscopy) (Jones vd., 1997) gibi yöntem ve ekipmanlar geliştirilmiş ve uygulamalarda kullanılmıştır (Riguelme, 2014). Geliştirilmiş olan mikro analiz amacıyla kullanılan teknikler Tablo 20’de özetlenmektedir.

Tablo 20. Mikro analizde kullanılan teknikler (Paktunç, 1996; Chryssoulis vd., 2004)

Mikro analitik yöntem	Ana kullanım alanları	Işın çapı, μm	Belirleme limiti, ppm
EPMA	Kantitatif majör ve minör element analizi	1–2	100
SEM–EDXA	Kalitatif majör element tayinleri ve görüntüleme	0,1	400
μPIXE	Kantitatif iz element ($z^*>10$) Sıvı kapanım analizi	1–15 tarama	1–10 >50
SIMS	Kantitatif iz element analizi, hafif element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	25–60	0,02–1
LA–ICP–MS	Kantitatif iz element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri, sıvı kapanım analizi	15–50	0,01–0,1
TOF–LIMS	Kalitatif iz element analizi, yüzey özellikleri ve derinlik profili	2–5	–
AMS	Kantitatif iz element analizi	200–1000	<<1 ppb
XRMF	Kantitatif majör, minör ve iz element analizleri ($z^*>10$)	100	<1
SXRF	Kantitatif iz element ($z^*>10$) Sıvı kapanım analizleri	20	0,1–4 2000

z: Atom numarası

2.3.5.1. QEMSCAN–MLA (Mineral Serbestleme) Analizleri

Altın ve gümüş içeren cevher; modal mineralojinin (mineral yapılarının tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla) karakterize edilmesi için ve altın–gümüş minerallerinin tane (hakkında bilgiler)–tanenin serbestleşmesi ve taneler arası ilişkiler hakkındaki verileri (Riguelme, 2014; Xu vd., 2015) sağlamak için ACTLAB’da MLA analizine tabi tutulmuştur. MLA analizi, +200 μm ve –200 μm iki numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her numunenin bir kısmı MLA analizi için temsili numuneler elde etmek için Quantachrome Mini–Riffler kullanılarak ayrılmıştır. Ayrılmış temsili numuneler, epoksi reçine içinde yerleştirmek suretiyle parlatılmıştır.

Parlatılmış kesitler FEI Quanta 600F taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak MLA sistemi ile analiz edilmiştir. MLA (mineral serbestleşme analizi) kantitatif (niceliksel) bir mineralojik yöntemdir.

Atom numarası kontrast görüntüleme kullanılarak görüntü analizinin bir arada bulunduğu BSE (geri saçılmış elektronlardan) sinyal yoğunluğundan ve Enerji Dağılım

Spektrometresi (EDS) iki Bruker 5010 SDD dedektörü kullanılmıştır. BSE sinyal yoğunluğu minerallerin ortalama atom sayısı ile orantılıdır.

SEM (Alan Emisyon Tabancası) hızlandırıcı gerilimi 25 kV ve nokta boyutu 5.0 olarak ayarlanmıştır. XBSE (genişletilmiş serbestleşme analizi–genişletilmiş BSE) ölçümleri ile modal mineralojinin karakterizasyonu, tane boyut dağılımı, tane sayısı ve taneler arası bağlar–ilişkiler, kilitleme ve Au ve Ag mineralleri serbestleşme verileri gerçekleştirilmiştir. SPL (Seyrek Faz serbestleşme) ölçümleri ile altın ve gümüş tane aramaları yapılmıştır. Ürün ve atıklar ise; kapanım ya da serbest halde bulunmalarına göre hedef minerallerin tane boyutları, doku varyasyonlarındaki bilgileri tane veri analizi ile sağlanır. Teorik tenör/verim eğrisi ve gang ile cevher mineral bağı gibi analizler ince ve parlak kesit üzerinden gerçekleştirilmektedir.

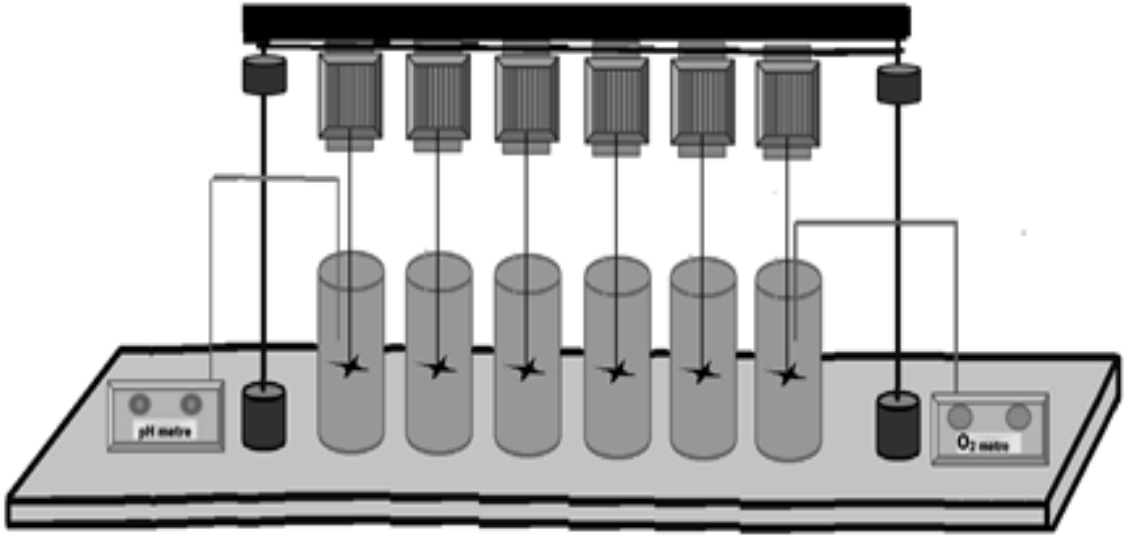
2.3.5.2. SEM–EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (URL–24; Yoğurtcuoğlu, 2010).

2.4. Liç Deneyleri

2.4.1. Siyanür Liçi Testi

Direkt siyanür liçi deneyi %33 katı oranında ve 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, 1 M NaOH ile pH 11 civarında ayarlanarak, 24 saatlik (0,17–0,5–1–2–4–8 ve 24 saat) liç kinetiğinde çalışılarak Au–Ag % kazanma verimleri elde edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 25'deki gibi birbirine paralel olarak 5–6 deneyin gerçekleştirilebildiği deney düzeneklerinden oluşur. Gümüştaş Madenciliğın Tepeköy Ar–Ge tesislerinde gerçekleştirilen deneyler de ise, manyetik karıştırıcılarda ısıtılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 26).



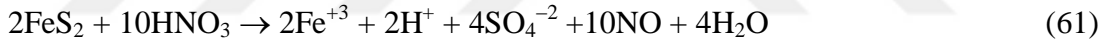
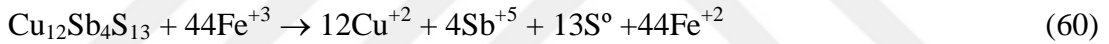
Şekil 25. Siyanürleme deney düzenekleri



Şekil 26. Gümüştaş Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilen sürekli deneyler

2.4.2. Tanımlayıcı (Diagnostik) Liç DeneYleri

Altın cevherlerinin refrakter özelliğini ortaya koymak, altının bulunduğu ya da yoğunlaştığı cevher yapısını belirlemek için tanımlayıcı liç testlerinden yararlanılmaktadır (Lorenzen ve Tumulty, 1992; Henley vd., 2000; Celep vd., 2008 ve 2009). Bu amaçla kullanılan tanımlayıcı liç prosedürü Lorenzen (1995) tarafından geliştirilmiştir. Tanımlayıcı liç testlerinde, altın ya da gümüş içeriğini belirlemek için bağlı oldukları mineral fazları farklı asitler yardımıyla seçimli olarak bozundurulmakta, böylece altın ve gümüşün serbestleşmesi ve siyanür liçiyle kazanılması amaçlanmaktadır (Tablo 21). Elde edilen bu veriler ışığında altın ve gümüşün cevherde nerede bulunduğu tespit edilmekte ve cevherin refrakter özelliği belirlenerek uygulanacak ön işlem tespit edilmektedir. Farklı liç aşamalarında bazı mineral fazlarının bozunması aşağıda verilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir (58–62) (Gupta ve Mukherjee, 1990; Marsden ve House, 2006).



Tablo 21. Tanımlayıcı liç prosedüründe bozundurulmuş mineraller (Schilt, 1979; Lorenzen vd., 1993 ve 1995)

İşlem	Bozundurulması hedeflenen mineraller
NaCN	Altın, gümüş
Na ₂ CO ₃	Jips ve arsenatlar
HCl	Kalsit, dolomit, galen, pirotin, götit
HCl/SnCl ₂	Hematit, kalsine mineraller, demir hidroksitler
H ₂ SO ₄	Cu–Zn sülfürler, pirit
FeCl ₃	Sfalerit, galen, tetrahedrit
HNO ₃	Pirit, markazit, arsenopirit
Oksalik asit yıkama	Oksitli silikatlar
HF	Silikatlar
Asetonitril sıyırma	Karbon üzerine absorplanmış altın
HClO ₄	Silis, killer, krom, kromit, oksit içerikli mineraller, cüruf ve alaşımlı demir, demir cevherleri

Diagnostik liç deneyleri çubuklu değirmende 3 dakika öğütülmüş numune üzerinde yapılmıştır. Bu numunenin; $d_{10}= 2,494 \mu\text{m}$, $d_{20}= 6,606 \mu\text{m}$, $d_{50}= 25,342 \mu\text{m}$, $d_{80}= 69 \mu\text{m}$ ve $d_{90}= 96,503 \mu\text{m}$ 'dur.

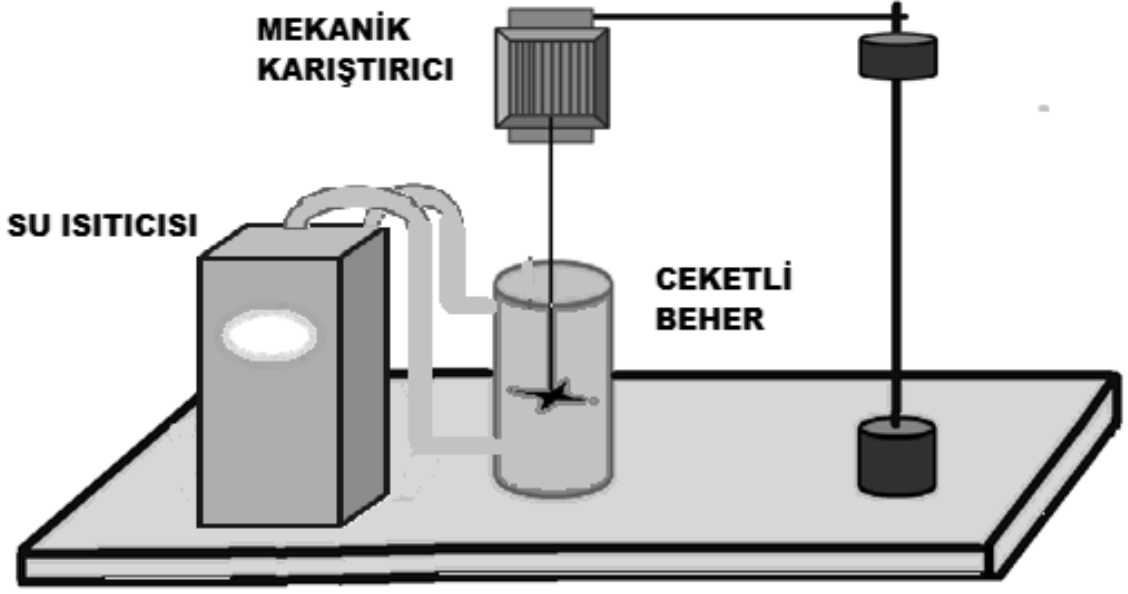
Bu deneylerde; HCl, H₂SO₄, HF, HClO₄, CaO, NaOH, KOH ve Na₂S + NaOH liçleri gerçekleştirilmiş, katı-sıvı ayrımının ardından numune kurutulup tekrar siyanürleme işlemine tabi tutulmuştur. Siyanür liçinde standart siyanür liçi parametreleri uygulanmıştır (Tablo 22).

Tablo 22. Cevherin ön tanımlama deneylerinde kullanılan şartlar

	Süre (saat)	K/S	Sıcaklık °C	Konsantrasyon
NaCN	24	%33	25	1,5 g/L
HCl	8	2:1(v:v)	60	%12
H ₂ SO ₄	5	2:1 (v:v)	80	%48
HNO ₃	6	2:1 (v:v)	60	%33
HF	6	2:1 (v:v)	20	%20
HClO ₄	6	2:1 (v:v)	60	%20
CaO	8	%20	80	40 kg/t
NaOH	8	%20	80	1 M
KOH	8	%20	80	1 M
Na ₂ S+NaOH	8	%20	25/80	0,5 M+0,5 M

2.4.3. Kesikli Gerçekleştirilen Alkali Ön Bozundurma Liçleri

Kesikli olarak gerçekleştirilen alkali ön işlem liçlerinde kullanılan sistem Şekil 27'deki gibidir. Alkali ön işlem sonrasında katı sıvı ayrımı yapılarak katı alkali ortamdan ayrılmakta ve siyanür liçi için tekrar hazırlanmaktadır. Bu yöntemde alkali ortamlardan NaOH ve KOH için deneysel tasarım yöntemlerinden faydalanılarak optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. CaO için ise tek değişkenli araştırma yöntemi ile optimizasyon yapılmaya çalışılmıştır. Ön işlemler sonrasında uygulanan siyanür liçi prosedürleri direkt siyanür liçi ile aynı olarak alınmıştır. Ön işlem sonrası kesikli siyanür liçi deneyleri Şekil 25'deki gibi uygulanmıştır. 24 saatlik karıştırmalı siyanür deneyleri; mekanik karıştırıcılarda, %33 katı oranında, 1,5 g/L NaCN, pH 11'de yapılmıştır.

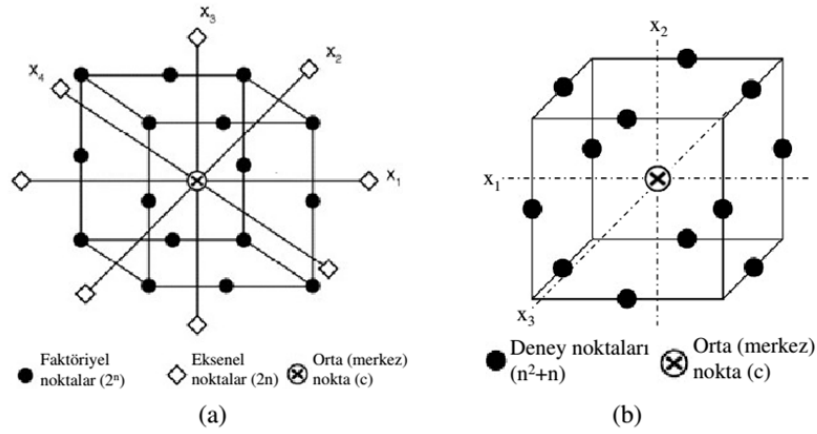


Şekil 27. Ceketli beher ve alkali ön işlem gösterimi

2.4.3.1. Deneysel Tasarım

Experimental Dizayn programı; bağımsız bir ya da daha fazla bağımsız değişkenin her hangi bir durumda çalışma yapabilen formal bir yapı tekniğidir. Experimental Dizayn – DOE (design of experimental) toplanan ve analizi yapılan verilerden kullanılır. Pek çok alan için uygulanabilirliği mümkündür. DOE doğru kullanıldığında sistemin davranışı hakkında kısa zaman ve kaynak ile doğru cevaplar vermektedir.

Deneysel çalışmaların tasarımında, matematiksel ve istatistiksel tekniklerin kullanıldığı cevap yüzey yöntemlerinden (response surface methodology, RSM) faydalanılmıştır (Şekil 28). Bu yöntemler kullanılarak, deney sonucuna etki eden parametrelerin etkileri ve parametreler arasındaki etkileşimler belirlenebilir (Tablo 23). Bu çalışma kapsamında uygulanan kimyasal liç testlerinde, cevap yüzey metodundan merkezi bileşik (Central Composite Design, CCD) veya Box Behnken (BBD) deney tasarımları kullanılmıştır (Meng, 2002; Mathews, 2004; Bradley, 2007).



Şekil 28. Merkezi bileşik (4 faktör) ve Box–Behnken (3 faktör) tasarımı deney noktaları (Yazıcı, 2012)

Tablo 23. Merkezi bileşik tasarımda parametrelerin kodları ve gerçek değerleri

Kod		Parametrenin gerçek değeri
$-\alpha$	En düşük	X_{\min}
-1	Düşük	$[(X_{\max} + X_{\min})/2] - [(X_{\max} - X_{\min})/2\alpha]$
0	Orta	$(X_{\max} + X_{\min})/2$
$+1$	Yüksek	$[(X_{\max} + X_{\min})/2] + [(X_{\max} - X_{\min})/2\alpha]$
$+\alpha$	En yüksek	X_{\max}

$\alpha=2^{n/4}$ n parametre sayısı

Üç faktörlü Box–Behnken dizaynında faktörler ve deney sayıları aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$N = 2k(k-1) + C_0$$

Burada N: Deney sayısı, k: Faktör sayısı, C_0 : Orta nokta sayısı olarak alınır.

Avcı (2015) yapmış olduğu çalışmada; cevap yüzey metodu altındaki Box–Behnken metoduna göre; strüvit olarak bulunan atık sularından fosfor kazanımını bu yöntemle denemiştir. Demir (2013), yaptığı çalışmada maya endüstrisi atık sularından elde edilen magnezyum amonyum fosfatın (MAP) çöktürmesi ile bitki besin elementi alımı üzerine etkisi için Box–Behnken dizaynını kullanmıştır. Optimum magnezyum amonyum fosfat

(MAP) formasyonu şartları, Box–Behnken dizaynı ile belirlemişlerdir. Aslan ve Cebeci (2007), Box–Behnken deneysel tasarım ve cevap yüzey metodu ile bazı kömürlere öğütme testleri gerçekleştirmiştir. Akan (2013), biyokütle olarak sarı kantaron bitkisinin sabit yatak reaktörde basınçlı pirolizi üzerine sıcaklık, basınç ve ısıtma hızı parametreleri cevap yüzey metodu ile belirlemişler. Yazıcı (2012), atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (ABDK) karakterizasyonunda, metallerin fiziksel ayırma ve liç yöntemleri ile kazanımını merkezi bileşik tasarımı (MBT) ile araştırmıştır. Elektrostatik ayırma testlerinde dört parametrenin (voltaj, tambur hızı, ayırma bıçak açısı ve tane boyutu) metal kazanımına etkilerini araştırmıştır.

Deneilerin tasarlanmasında parametrelere göre yapılması gereken deney sayısının azaltılmasının ve deneydeki parametrelerin birbirleri ile ilişkilerini daha uygun bir şekilde ortaya koyabilmek için istatistiksel programlardan Expert Design ve Minitab programları ile Cevap Yüzey Tasarımlarından; Box Behnken ve Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarımlar gibi yaklaşımlardan yararlanılmasına karar verilmiştir. Bu noktada siyanür deneyleri öncesinde alkali ön işlemin değerlendirilmesine yönelik olarak; alkali ortam konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin birbirleri ile ilişkisi ve ardından gerçekleştirilecek olan siyanür konsantrasyonuna etkisinin incelenmesi için öncelikle Box–Behnken deney tasarımı ile alkali ortam olarak belirlenen NaOH ve diğer parametreler aşağıdaki şekilde verilmiştir (Tablo 24). Daha sonra NaOH deneylerine alternatif olarak KOH gibi alkali ortamlar sonrasında da siyanür deneyleri ve en uygun şartlar, kazanım verimleri incelenmiştir (Tablo 26). Böylece hem daha az deney ile farklı istatistiksel yöntemler incelenmiş ve yine bu tasarımların birbirleri arasındaki farklar ortaya konulmuştur.

2.4.3.2. NaOH Ön İşlem

Alkali NaOH liçleri su ceketli beherlerde %20 katı oranında, 0,32–2–3,68 M konsantrasyonda ve sıcaklık (19–57–95°C) kontrolü ile süre de 38–240–442 dakika olarak yapılmıştır. Deneysel tasarım olarak uygulanan NaOH liçi için Box–Behnken deney parametre seviyeleri Tablo 24’de verilmiştir. Tüm deney dizaynı da Tablo 25’de verilmiştir. Katı sıvı ayırımı sonrasında gerçekleştirilen siyanür deneyleri de %33 katı oranında, 24 saat süreyle ve 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda yapılmıştır.

Tablo 24. Box–Behnken deney parametre seviyeleri

Kod	Bağımsız Değişken	Seviyeler		
		-1	0	+1
P	Süre	38	240	442
T	Sıcaklık	19	57	95
C	Konsantrasyon	0,32	2	3,68

Tablo 25. Box–Behnken deney dizaynı

Deney No	Konsantrasyon	Sıcaklık	Süre	Konsantrasyon	Sıcaklık	Süre
				mol/L	°C	dakika
1	-1	-1	0	0,32	19	240
2	1	-1	0	3,68	19	240
3	-1	1	0	0,32	95	240
4	1	1	0	3,68	95	240
5	-1	0	-1	0,32	57	38
6	1	0	-1	3,68	57	38
7	-1	0	1	0,32	57	442
8	1	0	1	3,68	57	442
9	0	-1	-1	2	19	38
10	0	1	-1	2	95	38
11	0	-1	1	2	19	442
12	0	1	1	2	95	442
13	0	0	0	2	57	240
14	0	0	0	2	57	240
15	0	0	0	2	57	240
16	0	0	0	2	57	240
17	0	0	0	2	57	240

2.4.3.3. KOH Ön İşlem

KOH için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik/Kompozit Tasarımı ile deneyler tasarlanmıştır (Tablo 26). Alkali KOH liçleri su ceketli beherlerde %20 katı oranında, 0,32–1–2–3–3,68 M konsantrasyonda ve sıcaklık (19–35–57–80–95°C) kontrolü ile 38–120–240–360–442 dakika olarak yapılmıştır. NaOH deneylerindeki gibi, katı sıvı ayrımı sonrasında gerçekleştirilen siyanür deneylerinde de %33 katı oranında, 24 saat süreyle ve 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda yapılmıştır (Tablo 27).

Tablo 26. Merkezi kompozit deney parametre seviyeleri

Kod	Bağımsız Değişken	Seviyeler				
		- α	-1	0	+1	+ α
P	Süre	38	120	240	360	442
T	Sıcaklık	19	35	57	80	95
C	Konsantrasyon	0,32	1	2	3	3,68

Tablo 27. Merkezi bileşik deney dizaynı

Deney No	Konsantrasyon mol/L	Sıcaklık °C	Süre Dakika	Konsantrasyon	Sıcaklık	Süre
1	1	35	120	-1	-1	-1
2	3	35	120	1	-1	-1
3	1	80	120	-1	1	-1
4	3	80	120	1	1	-1
5	1	35	360	-1	-1	1
6	3	35	360	1	-1	1
7	1	80	360	-1	1	1
8	3	80	360	1	1	1
9	0,32	57	240	-1,68	0	0
10	3,68	57	240	1,68	0	0
11	2	19	240	0	-1,68	0
12	2	95	240	0	1,68	0
13	2	57	38	0	0	-1,68
14	2	57	442	0	0	1,68
15	2	57	240	0	0	0
16	2	57	240	0	0	0
17	2	57	240	0	0	0
18	2	57	240	0	0	0
19	2	57	240	0	0	0
20	2	57	240	0	0	0

2.4.3.4. CaO Ön İşlem

Alkali CaO ön işlem liçleri ve ardından gerçekleştirilen siyanürleme testleri su ceketli beherlerde %40 katı oranında, 40 kg/t (CaO) konsantrasyonda ve sıcaklık (20–40–60–80–95°C) kontrolü ile 2–4–8–16 saat olarak yapılmıştır. Ardından gerçekleştirilen 24 saatlik siyanürleme deneyleri; 0,5 g/L NaCN, pH 11'de yapılmıştır.

2.4.4. Kesiksiz Alkali Ön Bozundurma Liçleri

Deneyler Gümüştaş Tepeköy Araştırma Geliştirme Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Öğütme süreleri, elek analizlerinin Au–Ag miktarları, alkali ortam ve siyanürleme çalışmasına, dolayısıyla da Au–Ag % verimlerine etkilerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiş deneyleri içermektedir. Tane boyutları ve alkali ortam etkileri araştırılmıştır. Kesiksiz deneylerde de siyanür deneyleri %33 katı oranında, 24 saat süreyle ve 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda siyanürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Öğütme ve alkali ortam etkileri araştırılmıştır. Tüm öğütme süreleri 0–1–3–5–7–10–30 dk. çubuklu değirmende %50 katı oranında yapılan öğütmeler NaOH–KOH ve CaO alkali ön işlemleri sonrasında siyanürleme ve direkt siyanürleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Deney şartları %10 katı oranında, alkali süreleri 8 saat, alkali sıcaklığı 80°C, siyanürleme sıcaklığı 60°C, kireç deneylerinde 40 kg/t CaO, NaOH deneylerinde 1 M NaOH konsantrasyon oranı, KOH deneylerinde 1 M KOH konsantrasyon oranı, direkt siyanürleme deneylerinde 10 kg/t CaO, tüm siyanürleme deneylerinde 1,5 g/L NaCN konsantrasyonları, pH 10,5–11,5'ta 24 saat olarak uygulanmıştır.

2.4.4.1. Tane Boyutunun Alkali Bozundurma ve Siyanür Liçine Etkisi

Tane boyutuna göre yapılan çalışmalar üç farklı öğütme süresi (3–10 ve 30 dakika) ve elek analizlerine göre ayrı ayrı incelenmiştir. Bu öğütmeler; 3 dakika öğütme elek analizleri; +75, 75–38, 38–20 ve – 20 µm tane boyutları ve 3 dakika direkt öğütme numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. 10 dakika öğütme elek analizleri; 75–38, 38–20 ve – 20 µm tane boyutları ve 10 dakika direkt öğütme numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. 30 dakika öğütme elek analizleri; 38–20 ve – 20 µm tane boyutları ve 30 dakika direkt öğütme numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm bu fraksiyonlarda direkt siyanürleme,

kireçle alkali ön işlem sonrası siyanürleme, NaOH ile alkali ön işlem sonrası siyanürleme, KOH alkali ön işlem sonrası siyanürleme sonrası % Au–Ag verimleri incelenmiştir. Burada deney şartları yine öğütme sürelerinde olduğu gibi (%10 katı oranında, alkali süreleri 8 saat, alkali sıcaklığı 80°C, siyanürleme sıcaklığı 60°C, kireç deneylerinde 40 kg/t CaO, NaOH deneylerinde 1 M NaOH konsantrasyon oranı, KOH deneylerinde 1 M KOH konsantrasyon oranı, direkt siyanürleme deneylerinde 10 kg/t CaO, tüm siyanürleme deneylerinde 1,5 g/L NaCN konsantrasyonları, pH 10,5–11,5'ta 24 saat) gerçekleşmiştir.

2.4.4.2. Öğütmenin Alkali Bozundurma ve Siyanür Liçine Etkisi

Öğütme sürelerine göre direkt ve alkali ön işlem sonrası siyanür liçi performansının değişimini incelenmiştir. Bu deneyler; %10 katı oranında, 8 saat alkali süresinde, 80°C alkali sıcaklığında ve 60°C'de siyanürleme sıcaklığında yapılmıştır. Alkali konsantrasyonları; kireç deneylerinde 40 kg/t CaO, NaOH deneylerinde 0,5 M NaOH, KOH deneylerinde 0,5 M KOH ve direkt siyanürleme deneylerinde 10 kg/t CaO, siyanürleme konsantrasyonu ise; tüm deneylerle 1,5 g/L NaCN olacak şekilde pH 10,5–11,5'ta 24 saat olarak gerçekleştirilmiştir.

2.4.4.3. Alkali Cinsi ve Ön İşlem Parametrelerinin Kazanıma Etkisi

Üç farklı alkali ortamın kullanıldığı deneyler; 30 dakikalık öğütme numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Alkali miktarları; NaOH ve KOH deneylerinde 0,125–0,25–0,5 ve 1 M NaOH/KOH ve CaO miktarı ise; 5–10–20–40–75–150 ve 300 kg/t olacak şekilde 8 saat olarak uygulandıktan sonra siyanürleme işlemine tabi tutulmuş ve % Au–Ag verimleri analiz edilmiştir. $d_{90} \cong 21,7 \mu\text{m}$ olan 30 dakikalık öğütme deneylerine %10–20–30–40 ve 50 katı oranında alkali ön işlem (alkali deney şartları 8 saat, 0,5 M NaOH/KOH ve 40 kg/ t kireç) ve ardından da gerçekleşen siyanürleme deneyleri (siyanürleme şartları da; 24 saat, 1,5 g/L NaCN pH 10,5–11,5'ta) uygulanmıştır.

Alkali süresi olarak da 2–4–8–16 saatlik ön işlem sonrası siyanürleme işlemine tabi tutulmuş olan numune ($d_{90} \cong 21,7 \mu\text{m}$), alkali ön işlem (8 saat, 0,5 M NaOH/KOH ve 40 kg/t kireç) ve siyanürleme parametreleri (24 saat, 1,5 g/L NaCN pH 10,5–11,5) de benzer şekilde gerçekleşerek % Au–Ag verimleri analiz edilmiştir.

Aynı şartlarda öğütülmüş numune alkali sıcaklık değerleri 95–80–60–40 ve 20°C olacak şekilde tüm alkali ortamlarında 8 saat liç işlemi gerçekleştirildikten sonra siyanürleme sıcaklığı da 60°C de alkali sıcaklığı 40 ve 20°C'de gerçekleşenlerde ise siyanürleme sıcaklığı da devam ederek yani sırasıyla 40 ve 20°C olacak şekilde sürdürülmüştür. Alkali konsantrasyon miktarları (0,5 M NaOH/KOH ve 40 kg/ t kireç), % katı oranları (%10) ve alkali (8 saat) ve siyanürleme (24 saat) süreleri, siyanür konsantrasyonu (1,5 g/L NaCN) gibi tüm parametreler sabit tutulmuştur.

2.4.4.4. Alkali Ortam–Siyanür Miktarı / Siyanürleme Süresi

Bu liç testleri; alkali ön işlem sonrası siyanürlemenin değişkenlerinin araştırılması üzerine yapılmıştır. Bu seri deneylerde ayrıca siyanürleme işleminin çalışma parametreleri değiştirilerek incelenmiştir. Buradaki amaç; siyanürleme işleminin optimizasyonunu gerçekleştirmesini sağlamaktır.

Öğütme deney şartlarından 30 dakikalık öğütülen numune üzerine 0,125–0,250–0,500–1,0–1,5–2,0–4,0 g/L NaCN şartları denenerak ilk % Au–Ag verimleri araştırılmıştır. Siyanürleme süresinde de tüm şartlar aynı kalarak, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonu üzerinde 24–60 ve 84 saat siyanür sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

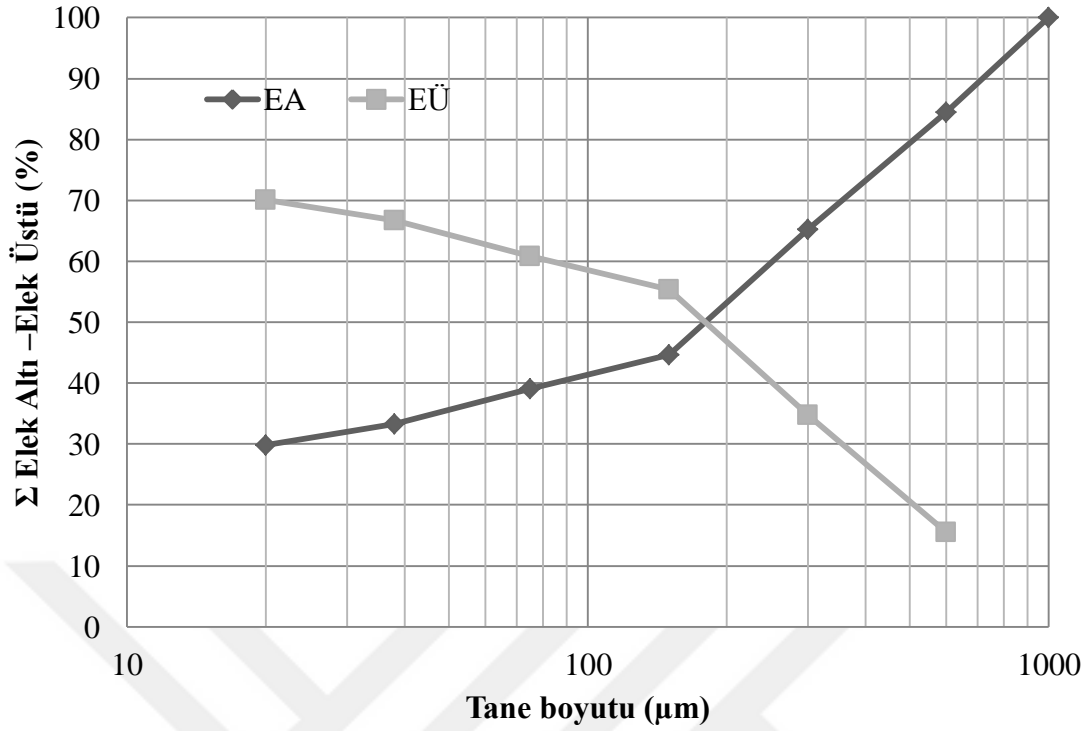
Bu çalışmada, oksitlenmiş bir refrakter altın–gümüş madeni olan Niğde–Ulukışla/Bolkardağ Au/Ag cevherinin mineralojik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek cevherin refrakterliği ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Belirlenen refrakterlik özelliklerine bağlı olarak Au/Ag kazanım çalışmaları yapılarak sonuçlar irdelenmiştir. Kazanım çalışmaları sonucu ortaya çıkan atıkların mineralojik çalışmaları yapılmak suretiyle uygulanan proseslerin performansı araştırılmıştır.

3.1. Örnek Tanımları ve Özellikleri

Numunenin, hazırlık aşamasında anlatıldığı gibi –1 mm’ye çeneli kırıcıyla indirilerek kurutma ve homojen karışım elde edilmesi işlemleri yapılmıştır. Elde edilen ürüne elek analizi uygulanarak boyut sınıflarına ayrılmıştır. Elek analizi yapılan cevherin % E.A. ve % E.Ü. grafikleri Şekil 29’da verilmektedir. Kırılmış cevher numunesinin %55’lik kısmı 1–0,15 mm arasında bulunmaktadır.

Boyut analizi gerçekleştirilen her bir sınıfın Au ve Ag % içerikleri ve Au/Ag % dağılımları Tablo 28’de sunulmaktadır. Au ve Ag’ün yaklaşık %30 civarındaki önemli bir miktarının – 20 µm boyut aralığında bulunduğunu görülmektedir. Bu durum ana cevher numunesinin her hangi bir öğütme işlemine ihtiyaç duymaksızın önemli bir kısmının çok ince boyutlarda olduğunu kanıtıdır. Tablo tenörler açısından incelendiğinde ise; en yüksek Au tenörün bulunduğu (11,37 g/t Au) fraksiyonun 75–38 µm olduğu ve en yüksek Ag tenörünün de (208,0 g/t Ag) % miktarının yüksek olduğu belirtilen –20 µm fraksiyonunda olduğu görülmektedir.

Kapsamlı serbestleşme analizinin yapıldığı analiz sonuçları +200 µm ve –200 µm boyutlarında incelenmiştir. Elek analizi sonuçları da Şekil 29 ve Tablo 28’de özetlenen numuneye 75 µm boyutuna kadar kuru eleme yapılmış ve daha sonra yaş eleme yapılarak yaklaşık %50’ye yakın kısmının bu fraksiyonda (200 µm) ayrıldığı görülmüştür.



Şekil 29. Ana numune elek analizi

Tablo 28. Ana Numune Elek Analizi Sonuçlarına göre Au–Ag (g/t)

Boyut µm	Miktar %	Au g/t	Ag g/t	% Dağılım		EA Toplam % Dağılım	
				Au	Ag	Au	Ag
–1000+600	15,49	6,89	174,0	13,05	14,57		
–600+300	19,26	7,72	182,0	18,18	18,95	86,95	85,43
–300+150	20,63	8,80	188,0	22,20	20,97	68,77	66,48
–150+75	5,50	8,83	134,0	5,94	3,98	46,57	45,51
–75+38	5,81	11,37	160,0	8,08	5,03	40,63	41,52
–38+ 20	3,43	8,36	156,0	3,51	2,89	32,55	36,50
–20	29,88	7,95	208,0	29,05	33,60	29,05	33,60
Toplam	100,00	8,18	184,96	100,00	100,00		
Besleme		7,68	167,9				

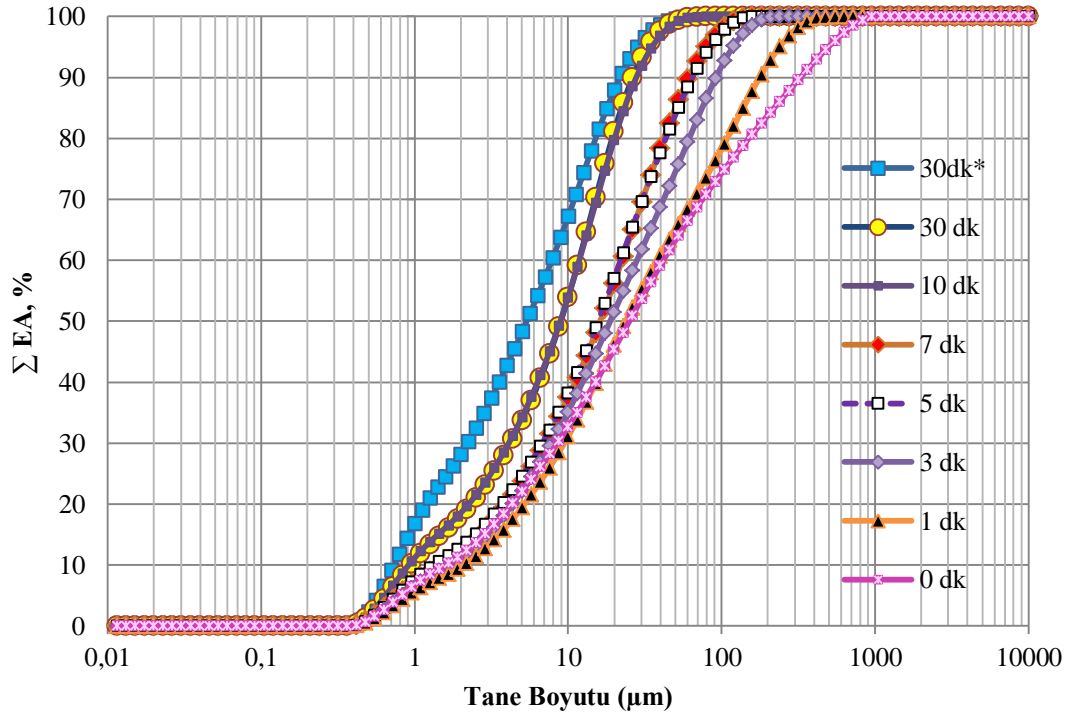
Farklı öğütme süreleri sonrasında yapılmış olan tane boyut dağılımlarının d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri Tablo 29’da ve ana numune ile beraber 6 farklı öğütme süresini içeren % Elek Altı grafikleri ise Şekil 30’da verilmektedir. Elde edilen veriler ışığında; ana cevher numunesinin $d_{90} \cong 320 \mu\text{m}$ olduğu 3 dakikalık öğütme süresi sonunda, bu değeri (%90’ı) yaklaşık $90 \mu\text{m}$ ’a düşmektedir. 10 dakikalık öğütmenin de $d_{90} \cong 27 \mu\text{m}$ olduğu belirlenmiştir. Özellikle alkali liç ön işlem deneylerinin ardından numunenin yıkanıp kurutulup siyanürleme işleminin gerçekleştirildiği kesikli liç deneylerinde kullanılan; 30 dakikalık öğütme numunesinin %90’ının ise $21 \mu\text{m}$ civarında olduğu anlaşılmaktadır.

Au ve Ag tenörlerinin boyut sınıflarına göre dağılımları değerlendirildiğinde, Au’nun iri boyutlarda daha yüksek tenörlerde kaldığı, Ag’ün ise ince boyutlarda tenörünün yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durumun altının daha zor öğütülen minerallerle birlikte bulunduğu, gümüşün ise daha kolay öğütülebilir minerallerle yığışım halinde bulunduğu göstermektedir.

Tablo 29. Öğütme Sonuçları

Öğütme süresi	D₁₀	D₅₀	D₉₀
dk.	μm	μm	μm
0	1,58	25,05	326,51
1	2,08	23,69	177,29
3	1,68	18,77	91,82
5	1,32	15,66	64,43
7	1,46	16,16	60,82
10	0,91	8,88	27,77
30	0,93	8,95	26,30
30*	0,73	5,36	21,75

30*=Kesikli deneyleri



Şekil 30. Cevher örneğinin öğütme süresine göre tane boyut dağılımlarının değişimleri

3–10 ve 30 dakikalık üç farklı öğütülmüş örneğin elek analizlerine göre Au/Ag % dağılım sonuçları Tablo 30'da sunulmaktadır. Numunenin öğütmeler sonrasında $-20 \mu\text{m}$ tane boyutunda yaklaşık olarak 3 dakikalık öğütmede %54'ü, 10 dakikalık öğütmede %67'si ve 30 dakikalık öğütmede ise %91'i bulunmaktadır. Bu tane boyutunda Au ve Ag tenörleri açısından bakıldığında, tüm örneklerin $-20 \mu\text{m}$ tane boyutunda gümüş tenörleri en yüksek seviyede olup, sırasıyla 199,6 – 180,0 ve 178,2 g/t şeklinde sıralanmaktadır. Au ise 3 ve 10 dakikalık öğütme için 75–38 μm arasında en yüksek tenörde olup sırasıyla 9,6 ve 8,75 g/t ile 30 dakikalık öğütme için 38–20 μm arasında 16 g/t civarında tenöre sahip olduğu tespit edilmiştir. Dağılım verileri de bu sonuçları destekler niteliktedir.

Tablo 30. Farklı öğütme sürelerinde tane boyu aralıklarında Au/Ag içerik değişimi, % Ağırlık, % ΣEA

Öğütme süresi dk.	Boyut Aralığı mm	Ağırlık %	Σ EA %	Au g/t	Ag g/t	% Dağılım		E.A. Toplam % Dağılım	
						Au	Ag	Au	Ag
3	150-75	17,49	-	9,29	127,7	20,49	13,15	-	-
	75-38	17,49	82,51	9,63	142,9	21,24	14,72	79,51	86,85
	38-20	10,74	65,02	5,58	131,4	7,56	8,31	58,27	72,12
	-20	54,28	54,28	7,41	199,6	50,72	63,81	50,72	63,81
	Toplam	100,00	-	7,61	167,6	100,00	100,00	-	-
10	75-38	14,79	-	8,75	136,3	17,70	12,14	-	-
	38-20	17,35	85,21	6,13	136,9	14,55	14,30	82,30	87,86
	-20	67,86	67,86	7,30	180,0	67,75	73,56	67,75	73,56
	Toplam	100,00	-	8,05	168,9	100,00	100,00	-	-
30	38-20	8,24	-	16,17	125,4	16,69	5,94	-	-
	-20	91,76	91,76	7,25	178,2	83,31	94,06	83,31	94,06
	Toplam	100,00	-	8,13	173,8	100,00	100,00	-	-

3.2. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Numunenin kimyasal analizine göre (Tablo 31); cevherin yarısından fazlasını (%65 civarında) Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 oluştururken bu dört bileşik sırasıyla %34,77, %22,80, %5,79 ve %4,07 oranlarında bulunmaktadır. Cevherde öne çıkan önemli metaller ise; Zn (%4,78) ve Pb (%2,59) olurken aynı zamanda, 8,6 gr/t Au ve 176 gr/t Ag içerdiği görülmektedir. Bu durum cevherin polimetallik bir cevher olduğunun bir kanıtı niteliğindedir. Cevherde önemli bir miktar As (%1,6) ve çok düşük miktarlarda Cu (130 gr/t) ve S (%0,54) bulunmaktadır. Miktersal olarak S'ün düşük olması bu madenin sülfür içerikli bir maden olmasının düşük olasılığa sahip olduğuna işaret etmektedir. Ateşle kayıp ya da kızdırma kaybı (LOI) değerinin de çok yüksek değerlerde olması, bu Pb-Zn cevherinin yine CaO varlığı ile beraber oksitli/karbonatlı bir cevher yapısında olduğunun kanıtı şeklindedir. Cevherin yığın görüntülerinin kırmızı renkli olması ve yine Fe_2O_3 miktarının da yüksek olması ile demir oksit minerallerinin çok fazla olduğu ve bu demir içeriklerinin götit ve limonit gibi oksitli yapılar olabileceğini düşündürmektedir. SiO_2 içeriği kuvars varlığına işaret ederken, Al_2O_3 içeriği de kil mineralinin bulunmasının

muhtemel olduğunu belirtmektedir. Bu analiz sonuçları cevherin önemli derecede oksitlenme geçirmiş olduğunu ve süperjen zonu içerisindeki oksidasyon sementasyon ve demir şapka (gossan) oluşumlu minerallere sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 31. Deneyleerde Kullanılan Numunenin Kimyasal Analizleri

Bileşik / Element	%	Element	gr/ton
SiO₂	22,80	Au	8,6
Al₂O₃	4,07	Ag	176
Fe₂O₃	34,77	Cu	130
CaO	5,79	Sb	500
MgO	1,32	Ba	300
Na₂O	0,07	Mo	60
K₂O	0,77	Ni	90
MnO	1,35	Co	<10
TiO₂	0,14	Cr	80
P₂O₅	0,05	Sr	80
SO₃	0,18	Zr	<20
V₂O₃	0,01	Cd	39
Pb	2,59	Bi	<100
Zn	4,78	W	<100
As	1,60	P	200
Top. C.	1,77	Cr	80
Top. S.	0,54		
A.K.	15,80		

XRD sonuçlarının verilmiş olduğu Şekil 31 ve Tablo 32’de ana cevher numunesinin cevher mineralleri, gang mineralleri ve amorf yapıları % miktar olarak özetlenmiştir. Cevher mineralleri olarak; demir oksit hidroksit yapılarından götit, kurşun arsenat yapılı jarositik yapılarından beudantit, silikatlı çinko cevherlerinden hemimorfit, karbonatlı çinko cevherinden de smitsonit içermektedir. Gang mineralleri olarak ise; kuvars, alüminyum silikat yapılı kaolinit ve muskovit, karbonat yapılı kalsit ve dolomit bulunmaktadır.

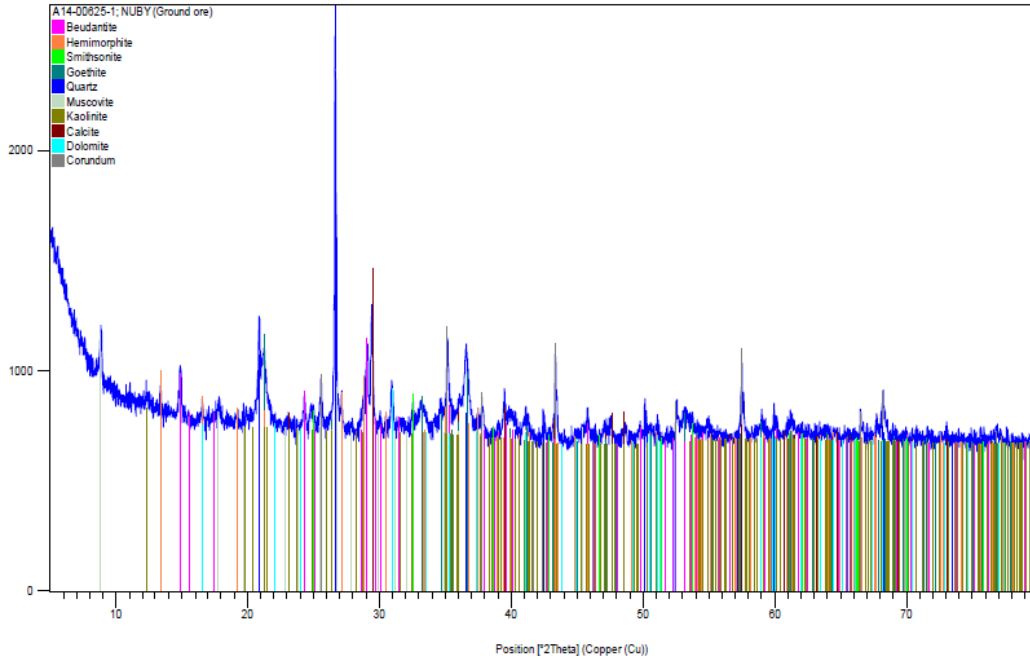
Miktar olarak incelendiğinde en yüksek miktarda cevher minerali olarak götit ve gang minerali olarak kuvars bulunmaktadır. Alüminyum silikatlı muskovit ve kaolinitte kil yapısında bulunan jarosit–kaolinit grubu minerallerin varlığını göstermektedir.

Tablo 32. Ana cevher numunesi XRD analiz sonucu

	Mineral	Formül	% Miktar
Cevher mineralleri	Götite	FeO(OH)	24,3
	Beudantit	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	3,7
	Hemimorfit	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O	2,9
	Smitsonit	ZnCO ₃	1,2
Gang mineralleri	Kuvars	SiO ₂	17,7
	Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	5,5
	Kaolinit	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	2,8
	Kalsit	CaCO ₃	8,0
	Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	5,5
Amorf mineral			28,4

Amorf yapı (%28,4) tanım olarak, minerale benzeyen XRD analizinde tam olarak belirlenemeyen yapılar anlamına gelirken, mineraloid olarak da anılmaktadır. Kimyasal analiz sonuçlarında Fe₂O₃’ün %33 civarında bulunması ve XRD de götitin %24 civarında oluşu demir içerikli okunamayan başka mineraloidlerin olduğunu düşündürmektedir. Mineraloid araştırmaları; Fe₂O₃ içeriyor olması nedeniyle cevher içerisinde limonit, lepidokrosit gibi minerallerin yanında jarosit minerallerinin de olabileceğine işaret etmektedir. Silisli demir oksit demir şapka ya da gossan tipik sülfür cevher yataklarının yoğun oksidasyonunun sonucu oluşabilmektedir. Altın içeren bu sülfür yataklarının oksidasyonu sonucu gossanın oluşumuna ek olarak demir oksit ve kuvars içerisindeki altın

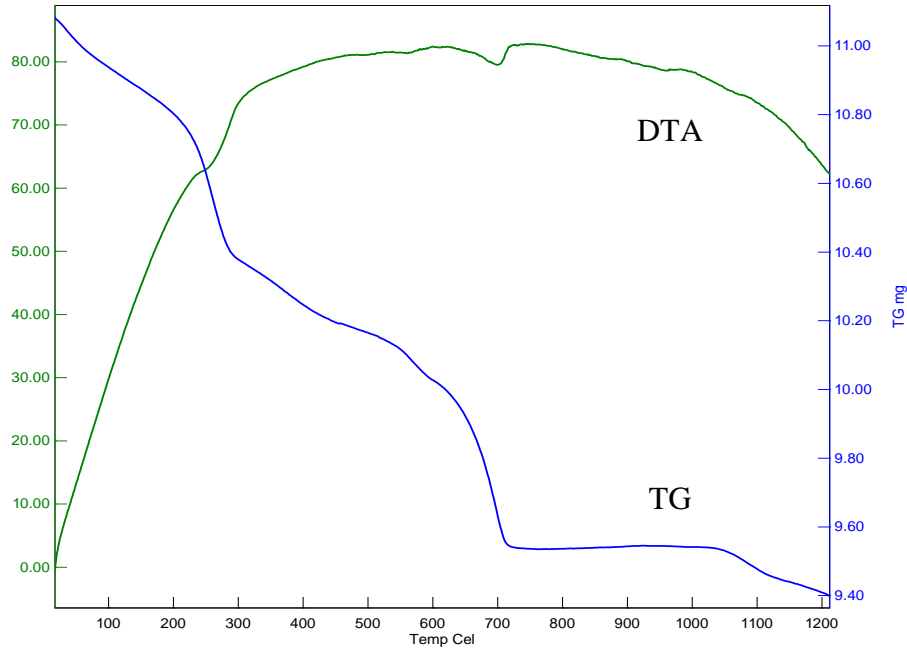
konsantrasyonları ile sonuçlanmaktadır. Altın içeren limonit, gossanları oluşturabilmektedir. Ana altın damarları ayrışma geçirmiş kayaların derinlerindeki limonitlerden kaynaklanmakta ya da derinlerde ayrışmış demir oluşumlarında açığa çıkan kısımlarda limonit ile altın birlikte bulunabilmektedir (URL-25). Beudantit; benzer kırılma modeli ile diğer arsenat / sülfat yapılarını içermektedir (Şekil 31).



Şekil 31. Ana cevher numunesinin XRD Analizi

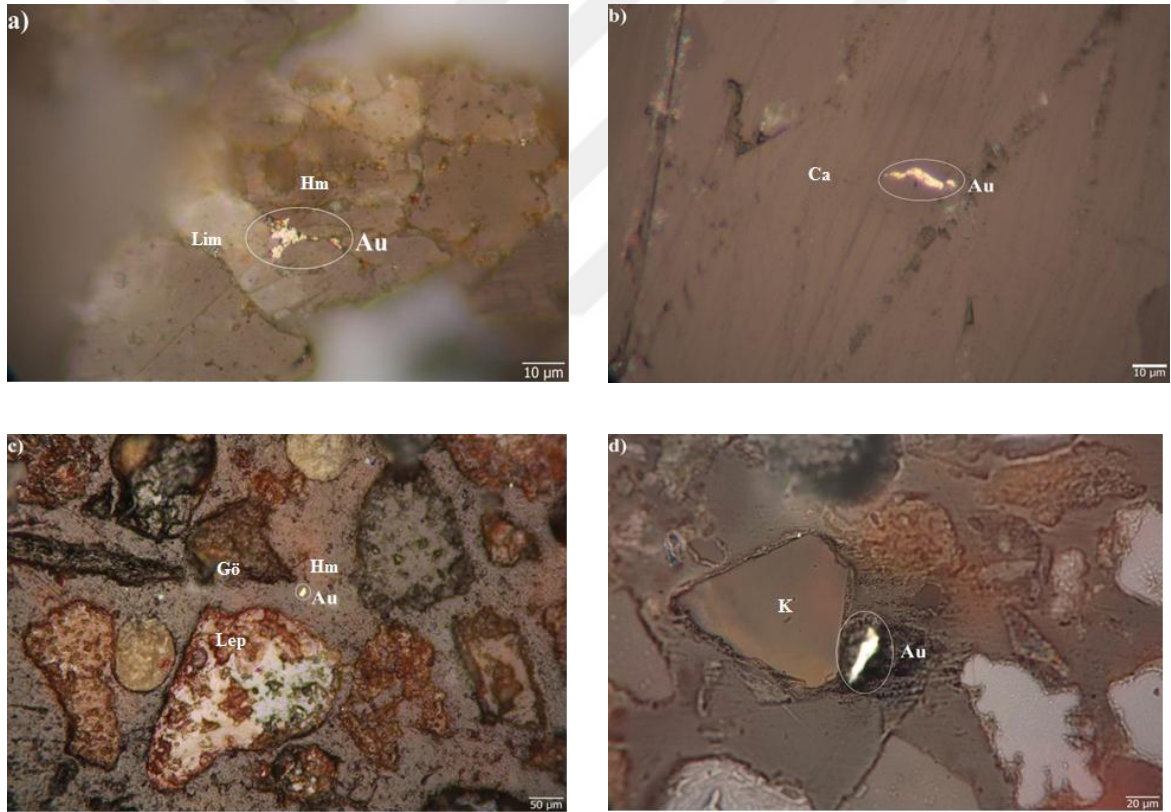
Cevherin karakterizasyon incelemeleri pek çok farklı analiz yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bunlardan biri de termogravimetrik analizlerdir. Bu analiz yöntemine, özellikle jarositik yapılı SO_4 içerikli yapının detaylandırılması için başvurulmaktadır. Kimyasal analiz ve XRD analizi incelemesinde bahsedilen mineraller baz alınarak TGA/DTA analizi irdelendiğinde (Şekil 32); $250-300^\circ C$ ve $650-700^\circ C$ arasında önemli ağırlık kayıpları meydana geldiği görülmektedir. Bu kayıpların dehidrasyondan; yani hemimorfitin ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ 'ye dönüşmesi, kaolinitin bünye suyunun uzaklaşarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 'e (amorft metakaolinit) dönüşmesi gibi cevherin bünyesindeki suyun bünyeden ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanısıra dehidroksilasyondan yani $\alpha-FeOOH$ 'dan $\alpha-Fe_2O_3$ 'e dönüşmesinden ya da hemimorfitin $\beta-Zn_2SiO_4$ 'e dönüşmesinden kaynaklanarak meydana gelmesi de

muhtemeldir. 1050–1100°C arasında meydana gelen kütle kaybının kuvarşın β yapısından tridimite dönüşmesi, kaolinitin 900–1000°C’de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (birincil mullit ya da pseudomullit yani mullit gibi minerallerle beraber bileşik Si–Al spinel) + amorf SiO_2 + $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ’e dönüşmesi, hemimorfitin dehidroksilasyonunun devamı ve willemite ($\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$) dönüşmesi, kalsitin termal ayrışması ve tükenmesi, dolomitin ise; $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$ olarak ayrıştıktan sonra $\text{CaO} + \text{CO}_2$ ’e dönüşmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Yin vd., 2010; Geiger ve Dachs, 2009; Földvári, 2011). Jarosit üzerine yapılmış karakterizasyon çalışmalarında; yaklaşık 330–350°C arasında bünyedeki H_2O , 400–450°C arasında OH^- , 550–650°C arasında SO_4 ve SO_2 ’nin ayrıldığı, 650–900°C arasında ise; O_2 ’nin ayrıldığını rapor edilmektedir. DTA analizleri ise; arjanto–jarosit için (Frost vd., 2010) yaklaşık 230, 395 ve 675°C’de pik vermektedir (Frost vd., 2005 a, b ve 2008; Flores vd., 2016).



Şekil 32. DTA–TG Analiz sonuçları

Cevher mikroskobisi çalışmaları, altın tanelerinin pek çok şekilde cevher ve gang mineralleri ile beraber bulunduğunu işaret etmektedir. Bu mikroskop çalışmalarında diğer önemli metal olan gümüşe rastlanamamıştır. Bunun sebebinin gümüşün farklı bir formda veya daha çok diğer minerallerin bünyesinde kapanım halinde bulunması nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak, cevher mikroskobisinde gözlemlenen altın taneciklerinin boyutları 6–24 μm arasında değişmektedir (Şekil 22 ve 23). Altın tanecikleri genellikle demir oksit/oksihidroksitli yapılar olan hematit–götit yanında bulunmaktadır. Hematit ve limonit minerallerinin içinde/arasında yerleşmiş bulunan 10–20 μm boyutlu bir altın tanesi görülmektedir (Şekil 33–a). Altının gösterdiği ışık yansıma özelliği bileşiminin elektrum olma ihtimalini vermektedir.



Şekil 33. Altın tanelerinin bulunuşu; a) Hematit–limonit minerali içinde/arasında, b) Kalsit minerali içerisinde basınç geçirmiş, c) Hematit, götit ve lepidokrosit gibi FeOOH (Fe oksit) içerikli yapıyla, d) Kuvars yanında ve gang içerisinde (Hm: Hematit, Lim: Limonit, Ca: Kalsit, Gö: Götit, Lep: Lepidokrosit, K: Kuvars)

XRD analizinde tanımlanan gang minerallerinden kalsit içerisinde bulunan yaklaşık 20 µm uzunluğunda Au tanesinin görüntüsü ise Şekil 33–b’de verilmiştir. Altın tanesinin şekli basınç geçirmiş olabileceği ihtimalini göstermektedir. Şekil 33–c’de ise; lepidokrosit ve götit gibi mineraller arasında bulunan hematit içerisinde kapanım olarak bulunan 10 µm boyutundaki bir Au tanesi verilmektedir. Fe oksit/oksihidroksit fazlarının birbiri içine geçmiş şekilde buldukları gözlemlenmektedir. Kuvars kristalinin yanında kalsit mineralleri içerisinde yerleşmiş yaklaşık 30 µm’lik Au tanesi Şekil 33–d’de görülmektedir.

Cevher içerisindeki minerallerin tespiti, miktarların belirlenmesi ve birbirleri ile ilişkisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Bu inceleme sonucuna göre elde edilen Modal Mineraloji sonuçları Tablo 33’de sunulmaktadır. Bu tablo incelendiğinde; cevherin temel olarak en yüksek mineral içeriğinden başlayarak sıralaması; Fe oksihidroksit (hematit–limonit), kuvars, kalsit, dolomit, jarosit (FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit), hemimorfit, serüzit, muskovit, kaolinit ve plajyoklas minerallerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Au/Ag mineralleri açısından incelendiğinde; elektrum, akantit (gümüşün çok az kısmı) ve Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit varlığı söz konusudur. Altının genellikle ilişkili olduğu Fe oksihidroksitlerin %31–33, kuvarsin %17–18 ve kalsitin de %6–8 oranlarında bulunduğu görülmektedir. Gümüşün birlikte bulunduğu jarositik minerallerin %3–5 oranında bulunduğu söylenebilmektedir. Au/Ag mineral grubu dışındaki diğer mineral gruplarından; Arsenat–sülfat grubu mineralleri incelendiğinde; genel olarak en fazla bulunan mineralleri PbFe Sülfat–Arsenat ve FePb Sülfat–Arsenat minerali olduğu ve yaklaşık %1–2 oranında bulunduğu görülmektedir.

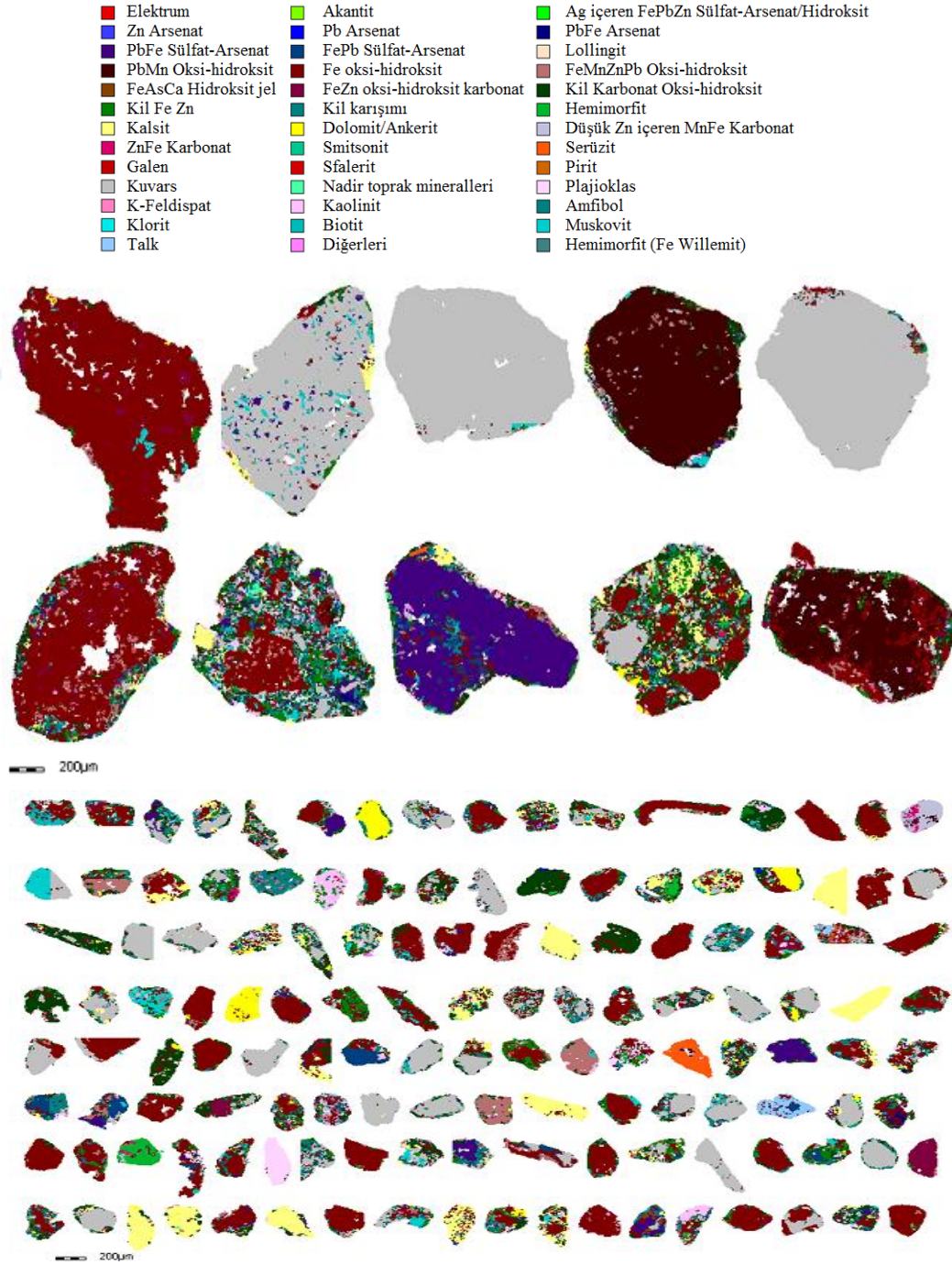
Oksihidroksit mineral grubunun en fazla bulunan mineralleri sırasıyla; Fe oksihidroksit, Kil Karbonat, FeMnZnPb Oksihidroksit, FeZn Oksihidroksit karbonat ve PbMn Oksihidroksittir. Fe Zn kil minerali grubunda, Fe Zn kil, kil karışımı ve hemimorfit bulunmaktadır. Karbonat grubu mineralleri ise, kalsit, dolomit/ankerit ve ZnFe karbonat, düşük Zn içeren MnFe karbonat, smitsonit ve serüzit mineralleri bulunmaktadır.

Cevher içerisinde bulunan silikat grubu mineralleri; kuvars, plajyoklas, K–feldspat, kaolinit ve amfibol minerallerinden meydana gelmiştir. Fillo silikat grubunda; klorit, biyotit, muskovit ve talk bulunmaktadır. Bu grupta %1,5–2 civarında bulunma yüzdesi ile en fazla bulunan mineral muskovittir. Galen, sfalerit ve pirit gibi sülfürlü mineraller ise hemen hemen hiç bulunmamaktadır.

Tablo 33. XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji

Grup	Mineral	+ 200 µm (% Ağ.)	-200 µm (% Ağ.)
Au Ag Mineralleri	Elektrum Au75Ag25	0,00002	0,00078
	Akantit	0,00062	0,00058
	Ag-FePbZn Sülfat-Arsenat/Hidroksit	0,00097	0,00536
Arsenat-Sülfat	Zn Arsenat	0,04	0,05
	Pb Arsenat	0,15	0,26
	PbFe Arsenat	0,25	0,19
	PbFe Sülfat-Arsenat	2,68	1,49
	FePb Sülfat-Arsenat	2,55	1,69
	Lolingit	0,02	0,18
Oksihidroksit	PbMn Oksihidroksit	1,42	0,59
	Fe Oksihidroksit	33,15	31,63
	FeMnZnPb Oksihidroksit	3,92	3,62
	FeAsCa Hidroksit Jel	0,21	0,36
	FeZn Oksihidroksit Karbonat	2,31	2,14
	Fe Oksihidroksit Kil Karbonat	5,40	7,38
Fe Zn Kil	Fe Zn Kil	4,11	4,52
	Kil Karışımı	3,54	5,41
	Hemimorfit	1,87	2,32
Karbonat	Kalsit	7,90	6,45
	Dolomit/Ankerit	3,30	2,94
	Düşük Zn içeren MnFe Karbonat	0,66	1,12
	ZnFe Karbonat	1,28	0,93
	Smitsonit	0,38	0,71
	Serüzit	0,52	0,61
Silikatlar	Kuvars	17,84	18,27
	Plajiolklas	1,35	1,58
	K-Feldspat	0,25	0,12
	Kaolinit	1,05	1,49
	Amfibol	0,45	0,43
FilloSilikatlar	Klorit	0,04	0,03
	Biyotit	0,79	0,69
	Muskovit	2,02	1,56
	Talk	0,15	0,10
NT Elementler	Nadir Toprak Elementler	0,12	0,25
	Galen	0,00	0,03
	Sfalerit	0,00	0,01
	Pirit	0,00	0,02
	Diğerleri	0,26	0,82
Toplam		100,00	100,00

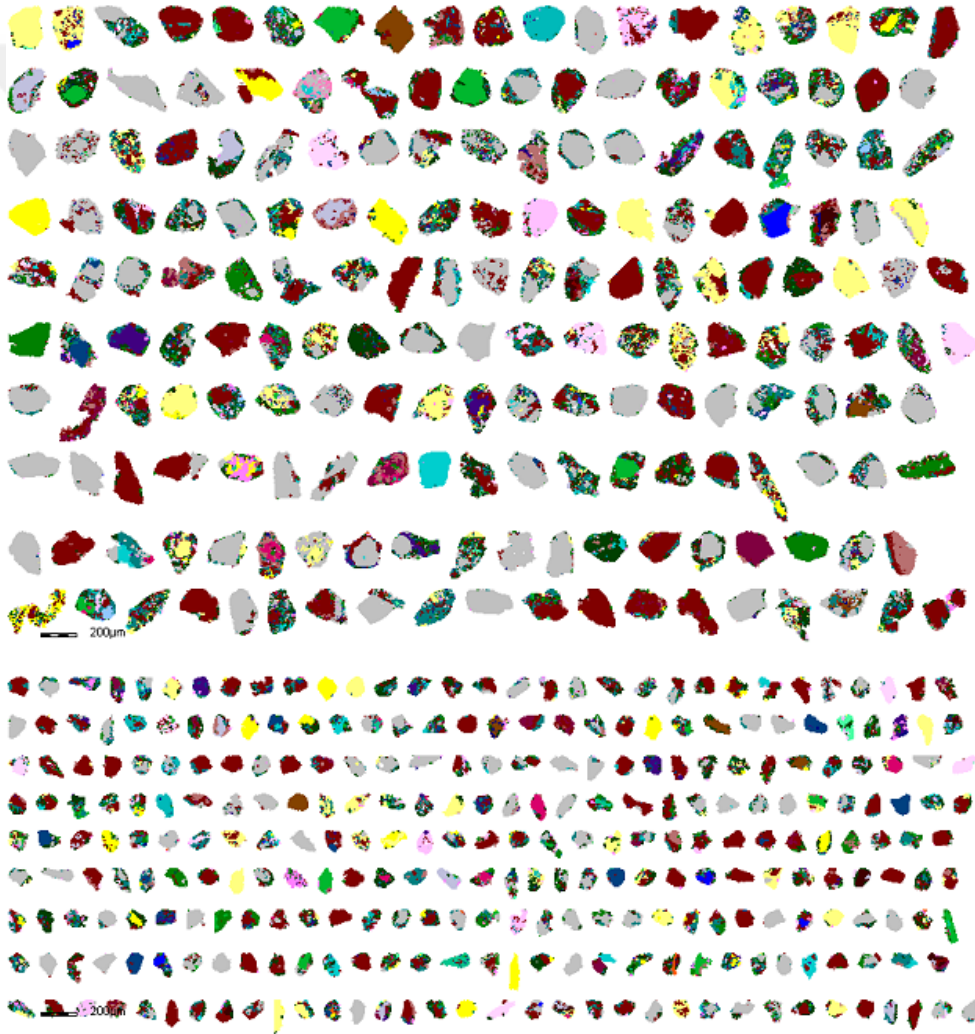
Lejantları ile birlikte; + 200 μm fraksiyonuna ait iri ve daha küçük taneciklerin sınıflandırma görüntüleri Şekil 34'te sunulmaktadır.



Şekil 34. + 200 μm fraksiyonundaki büyük ve küçük tanelerin sınıflandırma görüntüleri

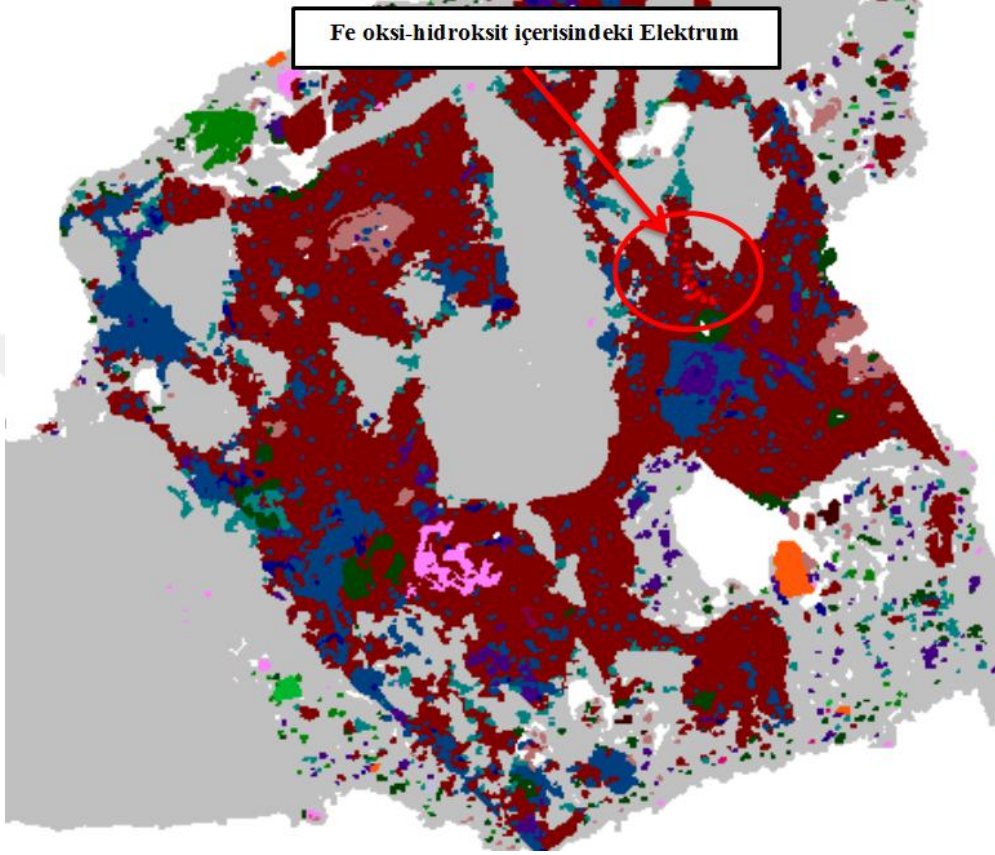
Lejantları ile birlikte; – 200 µm fraksiyonuna ait küçük ve daha küçük taneciklerin sınıflandırma görüntüleri ve lejantları Şekil 35’te verilmiştir. Bu tanelerin çoğunun birlikte bulunması göze çarpmaktadır.

■ Elektrum	■ Akantit	■ Ag içeren FePbZn Sülfat-Arsenat/Hidroksit
■ Zn Arsenat	■ Pb Arsenat	■ PbFe Arsenat
■ PbFe Sülfat-Arsenat	■ FePb Sülfat-Arsenat	■ Lollingit
■ PbMn Oksi-hidroksit	■ Fe oksi-hidroksit	■ FeMnZnPb Oksi-hidroksit
■ FeAsCa Hidroksit jel	■ FeZn oksi-hidroksit karbonat	■ Kil Karbonat Oksi-hidroksit
■ Kil Fe Zn	■ Kil karışımı	■ Hemimorfit
■ Kalsit	■ Dolomit/Ankerit	■ Düşük Zn içeren MnFe Karbonat
■ ZnFe Karbonat	■ Smitsonit	■ Serüzit
■ Galen	■ Sfalorit	■ Pirit
■ Kuvars	■ Nadir toprak mineralleri	■ Plajiyoklas
■ K-Feldispat	■ Kaolinit	■ Amfibol
■ Klorit	■ Biotit	■ Muskovit
■ Talk	■ Diğerleri	■ Hemimorfit (Fe Willemit)



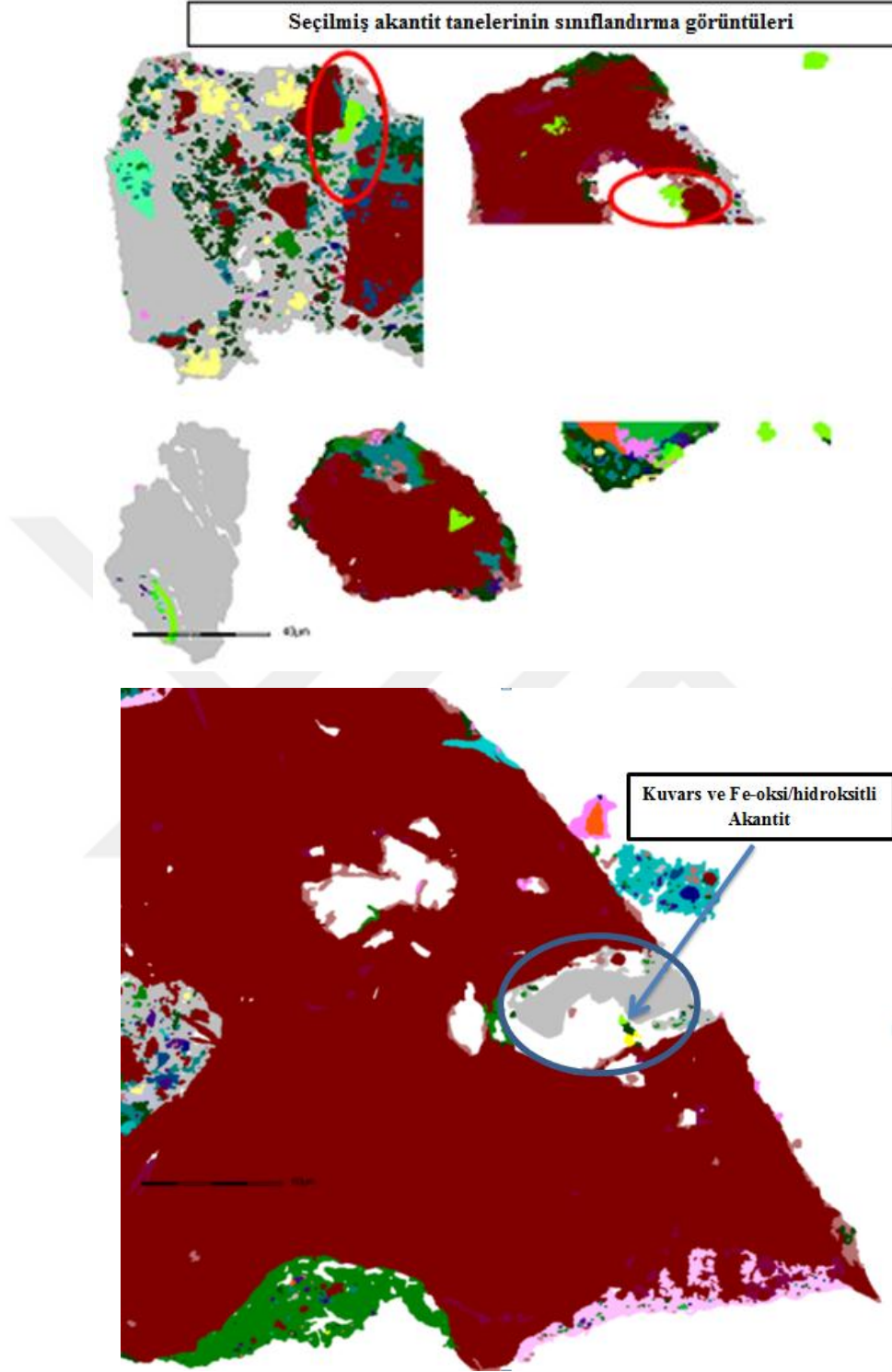
Şekil 35. – 200 µm fraksiyonu için sınıflandırma görüntüleri

Elektrum minerallerinin Fe oksihidroksit tanesi içerisinde ve kuvars–Fe oksihidroksit içerisinde kapanım halindeki görüntüsü (Şekil 34 ve 35’te gösterilen lejantlara göre) Şekil 36’da verilmiştir.



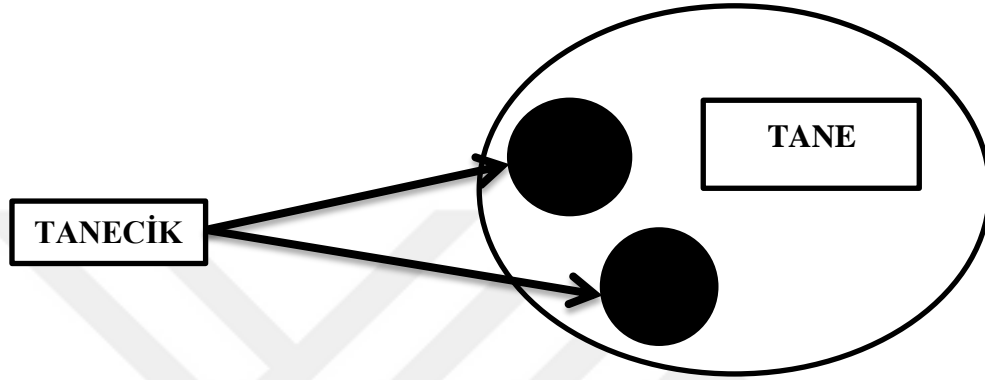
Şekil 36. Elektrum tanesinin Fe oksihidroksit içerisindeki görüntüsü

Şekil 37’de ise, akantit tanelerinin Şekil 34 ve 35’te verilmiş olan iri ve ince cevher tanelerinden belirlenmiş ve lejantlarla da seçilebilen sınıflandırma görüntüleri ile akantit tanesinin kuvars–Fe oksihidroksit mineralleri içerisinde kapanım halindeki görüntüsünü içermektedir.



Şekil 37. Seçilmiş akantit tanelerinin görüntüleri ile Akantit tanesinin kuvars ve Fe oksi–hidroksitmineralleri ile birlikte bulunuşu (açık yeşil renk akantit içeren alanları göstermektedir)

Elektrum, akantit ve Ag içeren sülfat–arsenat/hidroksit minerallerinin + 200 μm ve – 200 μm tane boyutlarındaki tane sayım verileri; SPL ölçümü ile tanımlanarak Tablo 34’de verilmektedir. Bu tanelerin içinde bulunan tanecikler içerisindeki Au/Ag minerallerinin toplam kapladıkları alanları “ μm^2 ” olarak belirtilmiş olup, tane ve taneciğin temsili görüntüsü de Şekil 38’de sunulmuştur.



Şekil 38. Tane ve taneciğin temsili görüntüsü

Elektrum mineralinin + 200 μm 'da 30,89 μm^2 alana sahip olup, 6 adet tane içerisindeki toplam 28 adet tanecik içerisinde bulunurken, – 200 μm 'da ise, 9 adet tane içindeki 28 adette tanecikte 376,66 μm^2 'lık bir alana sahiptir.

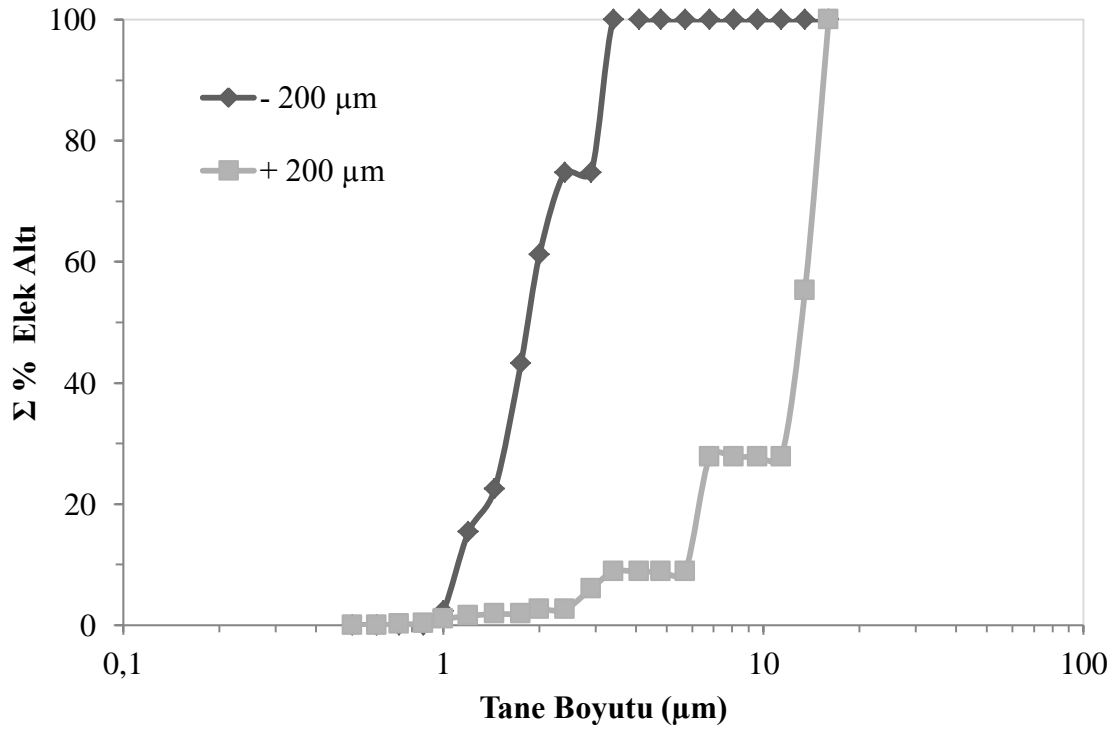
Akantit minerali açısından incelendiğinde ise; + 200 μm 'da 13 adet tane içindeki 14 adette tanecikte kapladığı alan 26,16 μm^2 iken – 200 μm 'da elektrumla benzer şekilde 360,11 μm^2 'lik bir alana sahip, 41 adet tane içerisindeki 72 adette tanecikte bulunmaktadır.

FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit mineralinin + 200 μm 'da 24 adet tanede bulunan 36 adet tanecik içerisinde kapladığı alan 120,21 μm^2 olup, – 200 μm 'da ise, 34 adet tane ve 74 adette tanecikten 180,28 μm^2 'lik bir alana sahiptir. Genel olarak bakıldığında ise; bu üç mineral iri boyutlarda daha az sayılıp belirlenebildiği, – 200 μm da kapladıkları alan daha fazla olan, tane sayısının da içerisindeki tanecik sayılarında da daha fazla olduğu açık olup bu mineraller içerisinde en fazla belirlenmiş olan mineral ise akantit minerali olmuştur.

Tablo 34. Elektrum, akantit ve Ag-FePbZn sülfat-arsenat/hidroksit tane ve tanecik miktarları

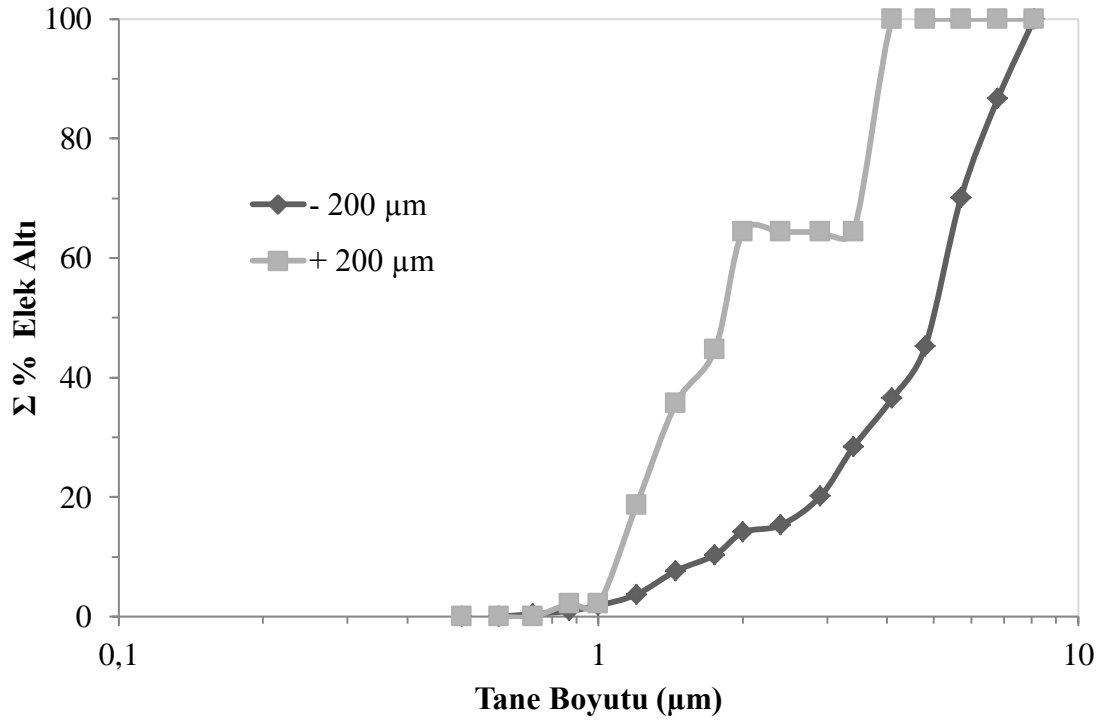
Tanımlama	Boyut		Mineral	
	μm	Elektrum Au75Ag25	Akantit	Ag-FePbZn Sülfat – Arsenat/Hidroksit
Alan (μm^2)	+200	30,89	26,16	120,21
	-200	376,66	360,11	180,28
Tane Sayısı	+200	6	13	24
	-200	9	41	34
Tanecik Sayısı	+200	16	14	36
	-200	28	72	74

Ana cevher numunelerinin Au/Ag minerallerinin elek analiz fraksiyonları incelendiğinde; elektrumun + 200 μm tane boyutunda; 0,5–16 μm arasında dağıldığı ve – 200 μm tane boyutunda ise; 0,9–3,4 μm tane boyutunda bulunduğu görülmektedir (Şekil 39).



Şekil 39. Elektrum için % Elek Altı grafiği

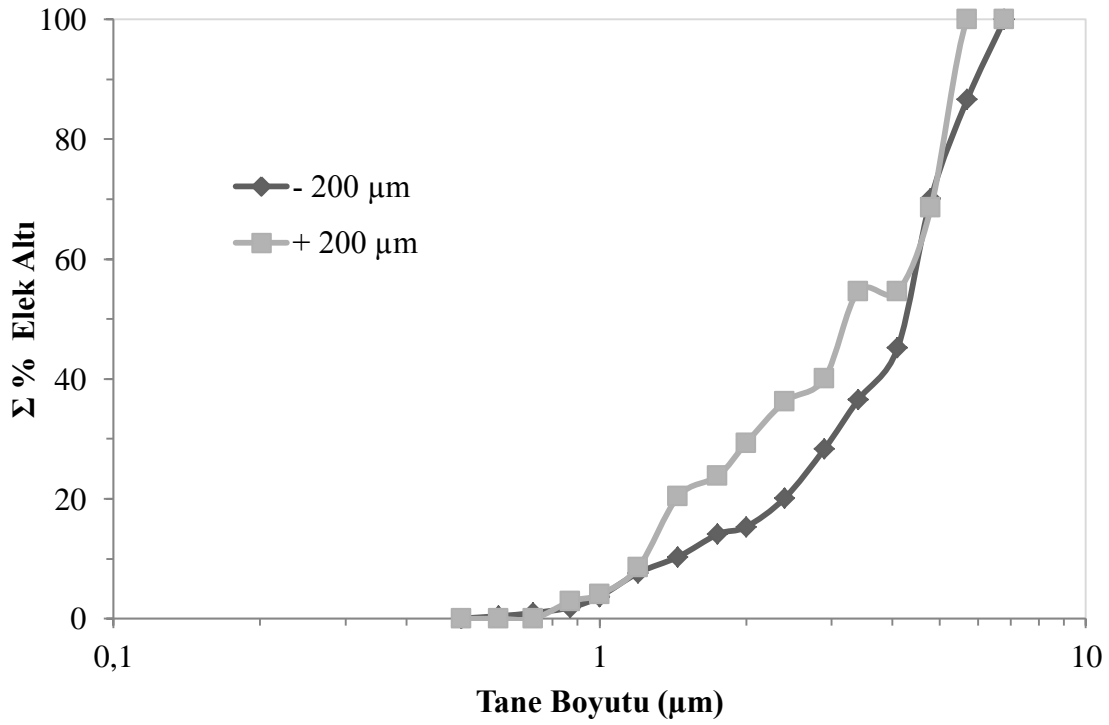
Akantit ise; + 200 μm tane boyutunda; 1–4 μm tane boyutunda bulunurken, –200 μm tane boyutunda ise; 0,8–8 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 40).



Şekil 40. Akantit için % Elek Altı Dağılımı

Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit minerali için ise; + 200 μm tane boyutunda; 0,6–6 μm tane boyutunda, –200 μm tane boyutunda da, 0,7–7 μm tane boyutunda dağılım göstermiştir (Şekil 41).

Tablo 35’de sunulan serbestleşme verileri; elektrüm, akantit ve Ag içeren arsenat–sülfat/hidroksit minerallerinin serbestleşebilmesi ve mineral tanelerinin bulunuş şekillerinin açıklanması açısından önem teşkil etmektedir. Elektrüm mineralinin ancak %2,34 kadarlık kısmı +200 μm ’ da %20 civarında serbestleşebilirken, – 200 μm ’da bu oran %96,65’e yükselmektedir. + 200 μm ’ da serbestleşmenin az olması bu mineral için fiziksel ya da kimyasal ön işleme ihtiyacı olduğunun bir göstergesi niteliğinde iken – 200 μm ’daki %20’ ye yakınının serbestleşebilmesi ise bu mineralin liç yöntemi ile kazanılabilirliği açısından yeterli olması yönünden önemlidir. Bu mineralin %20’den fazla serbestlik göstermemesi liç dışındaki yöntemler için bir dezavantaj olacaktır.



Şekil 41. Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit için % Elek Altı verileri

Akantit için elde edilen veriler incelendiğinde; + 200 µm boyutunda elektrumla benzer şekilde, tanelerin %20'ye yakın serbest yüzeyi bulunan miktarı %10,11 iken, serbestleşmeden kalan kısım ise %89,89'dur. – 200 µm'da ise %13–14 civarında neredeyse tamamının serbest tane olarak düşünülebileceği önemli bir miktar bulunmaktadır. Bu fraksiyonda mineral yüzeyinin %50–80'inin serbest olduğu mineralin %4,87'lik kısmı ve %20'ye kadar serbestleşebildiği %24,88'lik bir kısım daha bulunmakta olmasına rağmen, akantit mineralinin – 200 µm boyutunda %56,29'luk bir kısmı ise yine serbestleşmeden kaldığı görülmektedir.

Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit mineralinin + 200 µm da serbest halde bulunmadığı anlaşılmaktadır. – 200 µm da ise; %28'inin kısmen serbestleşebildiğini görülmektedir. Bu serbestleşmelerinde %20 serbestleşme miktarı %7,16 ve %20–50 arasında serbestleşme gösteren miktarı ise %20,84'tür. Tüm bu sonuçlar daha önceden değinilmiş olan literatür araştırmaları ile beraber değerlendirildiğinde; cevherdeki elektrum mineralinin + 200 µm da kazanılmasının güç olduğunu fakat boyutu – 200 µm düştüğünde altın minerallerinin en yaygın işlem proseslerinden siyanürleme ile kazanılmasının mümkün olacağını göstermiştir. Benzer şekilde akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat–

arsenat/hidroksit mineralinin de + 200 μm boyutunda kazanımın güç hatta gerçekleşemeyeceği, – 200 μm 'daki kazanımın ise; akantit için %44'lerde, Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit minerali için ise %28'de kaldığını göstermektedir.

Tablo 35. Elektrum, Akantit ve Ag içeren Arsenat–Sülfat/Hidroksit için serbestleşme miktarları

Serbestleşme	Elektrum Au75Ag25		Akantit		Ag–FePbZn Sülfat–Arsenat/Hidroksit	
	+200 μm	– 200 μm	+200 μm	– 200 μm	+200 μm	– 200 μm
	%					
0	97,66	3,35	89,89	56,29	100	72
0 < x ≤ 20	2,34	96,65	10,11	24,88	0	7,16
20 < x ≤ 50	0	0	0	0	0	20,84
50 < x ≤ 80	0	0	0	4,87	0	0
80 < x ≤ 95	0	0	0	0	0	0
95 < x ≤ 100	0	0	0	13,96	0	0

Elektrumun diğer minerallerle ikili, üçlü bağlarının bulunduğu veriler minerallerle birlikte bulunma %'leri Tablo 36'da verilmektedir. Her iki fraksiyon açısından ikili bağlı tanelerin çok az olduğu (%4,79–0,18) ve bu minerallerinde; Fe oksihidroksit ve kalsit olduğu, toplam mineral % ağırlık içerisinde ise bu minerallerin + 200 μm ' da sırasıyla %'leri %73,71 ve 2,09 ve – 200 μm ' da ise %2,6 ve 3,1 olarak bulunmaktadır. + 200 μm 'da üçlü bağlı taneciklerin en büyük miktarda olanları; kuvars (%48,32) ve Fe oksihidroksittir (%32,49). – 200 μm 'da ise bu fraksiyondaki bulunma yüzdesi %54,29 olan FePb sülfat–arsenat (üçlü bağ olarak bulunma %'si 40,34) ve %20,02 bulunma yüzdesine sahip pirittir (üçlü bağ olarak bulunma %'si 35,73).

Tablo 36. Elektrum tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınırlı ilişkileri

Elektrum Au75Ag25	+ 200 µm (%)			-200 µm (%)		
	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı taneler	Üçlü	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı taneler	Üçlü
PbFe Sülfat–Arsenat	0	0	0,42	2	0	0,35
FePb Sülfat–Arsenat	1,56	0	6,17	54,29	0	40,34
Fe Oksihidroksit	73,71	2,45	32,49	2,6	0,18	0,73
FeMnZnPb Oksihidroksit	6,16	0	1,2	0	0	11
FeZn Oksihidroksit Karbonat	1,98	0	0,54	0	0	0
Fe Oksihidroksit Kil Karbonat	0	0	1,23	0	0	0
Kil Karbonat Oksihidroksit	7,56	0	0	3,19	0	0
Kil Fe Zn	3,11	0	0,87	0,67	0	0
Kil Karışımı	2,47	0	0,79	0,93	0	8,64
Kalsit	2,09	2,34	1,29	3,1	0	1,88
ZnFe Karbonat	0	0	0,86	0	0	0
Pirit	0	0	0	20,02	0	35,73
Smitsonit	0	0	1,03	0	0	0
Biyotit	0	0	0	0	0	0,02
Kuvars	0	0	48,32	2,13	0	1,13
Diğer	0,91	0	0	0,64	0	0
Ara Toplam	99,54	4,79	95,21	89,58	0,18	99,82
Serbest	0,46	0	0	10,42	0	0
Toplam	100	0	100	100	0	100

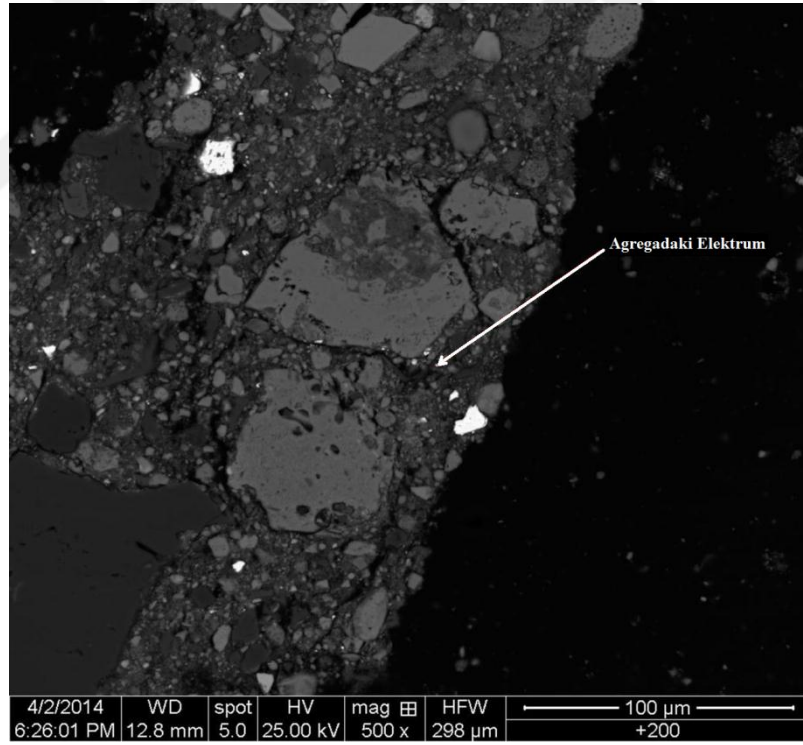
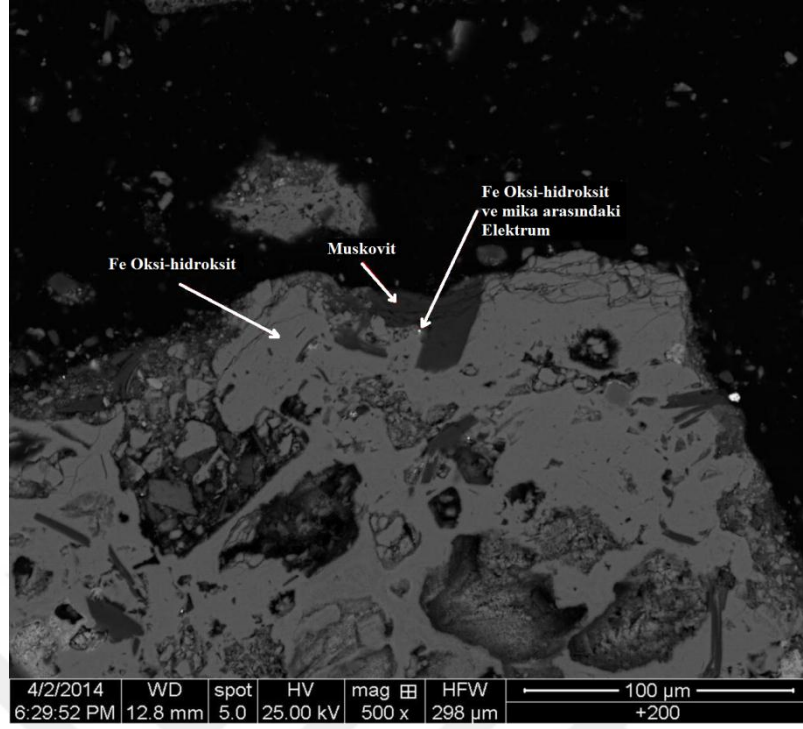
PbZnAs içeren Fe oksihidroksit tanesinin ve PbFe sülfat–arsenat taneciğinin içerisinde elektrik minerali tespit edilmiştir. Bu elektrik minerali yaklaşık 3 µm boyutundadır (Şekil 42).



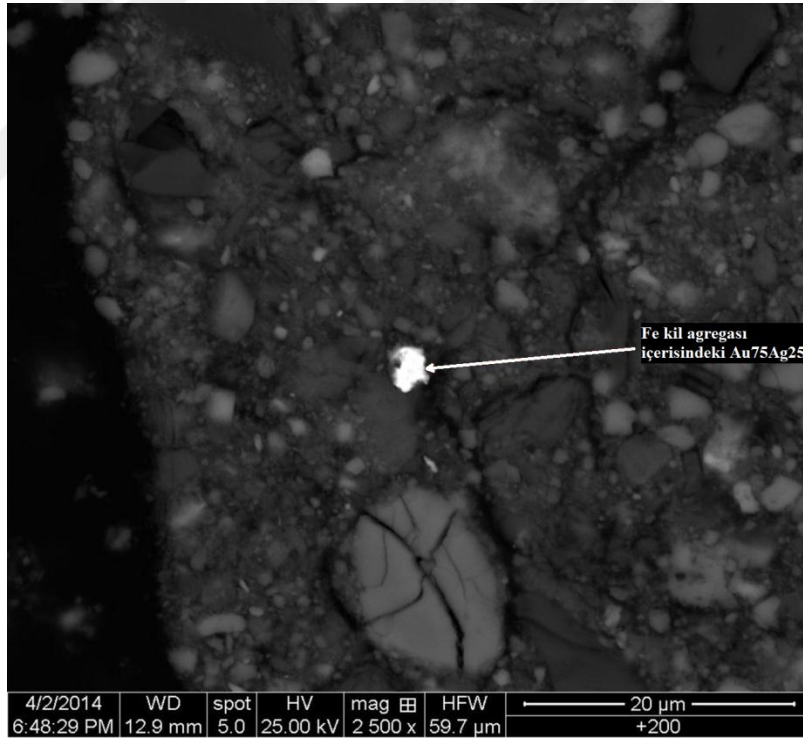
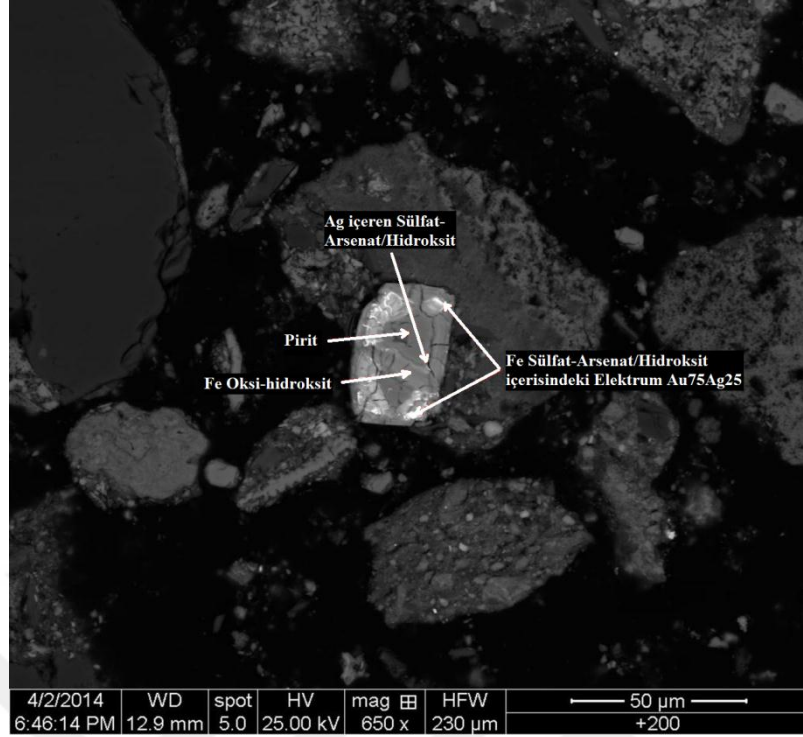
Şekil 42. + 200 µm fraksiyonunda, bir Fe oksihidroksit parçacığında, PbFe sülfat–arsenat ile ilişkili elektrümü gösteren BSE görüntüsü

Şekil 43’de verilmiş olan BSE fotoğraflarının ilkinde elektrik minerali Fe–oksihidroksit içerisinde, muskovit ile ilişkili ve Fe–oksihidroksit ile mika arasındadır. Bu görüntü de elektrik tanesi yaklaşık 1–2 µm boyutlarında izlenmektedir. Diğer görüntüde ise; agrega içerisinde bulunan elektrik tanesi aynı şekilde 1–2 µm boyutlarında seçilebilmektedir.

Şekil 44’de görülen elektrik tanelerinden ilki; yaklaşık 35 µm boyutlu Fe–sülfat–arsenat/hidroksit tanesinde bulunmaktadır. Bu tane içerisinde Fe oksihidroksit ve piritin çatlak boşluğuna yerleşmiş Ag içeren sülfat arsenat hidroksit minerali ve elektrik minerallerinde oluşmaktadır. Elektrikler yaklaşık 2–3 µm olarak görüntülenirken Ag içeren sülfat arsenat hidroksit mineralinin boyutu tespit edilemeyecek kadar küçüktür. Elektrik, Fe kil agregası içerisinde yaklaşık 3–5 µm tane boyutunda izlenmektedir.

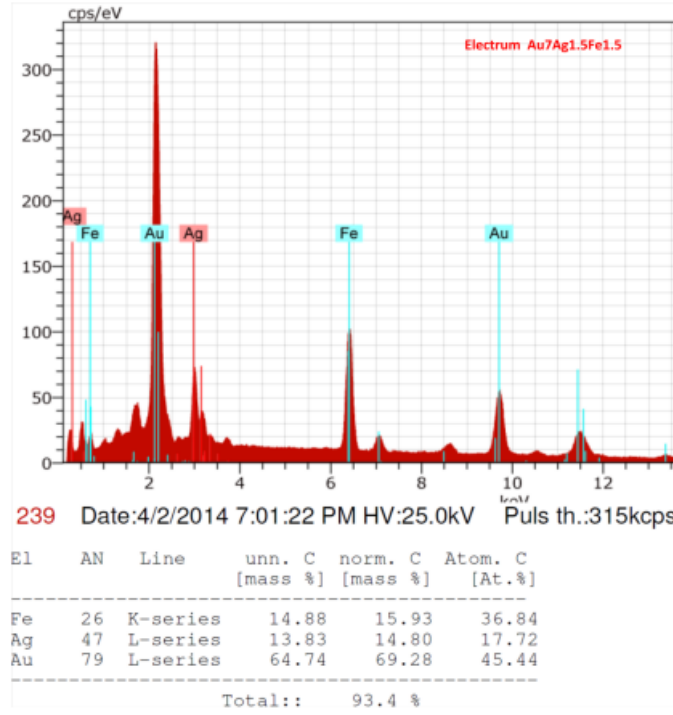


Şekil 43. a) Fe oksihidroksit ve muskovit arasında ve b) Agregada içerisinde bulunan elektrumun BSE görüntüsü



Şekil 44. a) Pirit etrafında gelişen Fe oksi–hidroksit içerisinde karışık halde ve b) Bir Fe kil agregası içerisinde bulunan elektrumun BSE görüntüsü

Elektrum tanesinin temsili spektrasının görüntülediği Şekil 45’de Au %69,28, Ag %14,80 ve Fe ise %15,93 olarak ölçülmektedir.



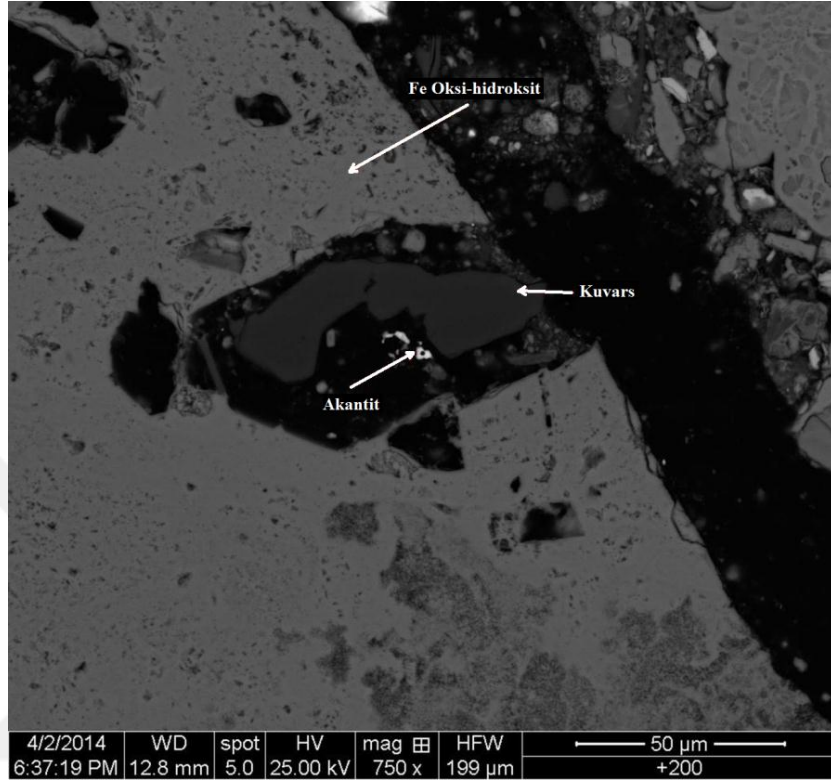
Şekil 45. Elektrum taneciğinin temsili spektrası

Akantit mineralinin mineraller arası ikili üçlü bağlarının, + 200 μm ve – 200 μm fraksiyonlarında değerlendirilmesi Tablo 37’de verilmiştir. Elektrumda olduğu gibi iki fraksiyonda da ikili bağlı taneler çok az bulunmaktadır. Bu ikili bağlı taneler + 200 μm boyutunda, fraksiyonun %4,67’sini içeren Fe oksihidroksit (%35,64), %15,77’sini içeren FeZn kil (%3,19) ve %30,37’sini içeren kuvars (%2,13) minerallerinden oluşmuştur. –200 μm boyutunda aynı minerallerle ikili bağ oluşturulmuş olup içerik olarak sırasıyla %2,1–0,22 ve 7,71’lik toplamda %10,03 ikili bağlı taneden oluşmaktadır. Üçlü bağlı taneler de ise; en fazla bulunan mineraller + 200 μm boyutunda kuvars (%26,05) ve ardından Fe oksihidroksit (%13,56) minerali iken, – 200 μm boyutunda bu tam tersi olup Fe oksihidroksit %39,26 ve kuvars %9,78 olarak bulunmaktadır.

Tablo 37. Akantit tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınır ilişkisi

Akantit	+200 μm (%)			-200 μm (%)		
	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı Taneler	Üçlü	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı Taneler	Üçlü
Ag-FePbZn Sülfat-Arsenat/Hidroksit	5,71	0	0	9,11	0	1,4
PbFe Arsenat	0	0	0	3,45	0	0,8
PbFe Sülfat-Arsenat	0	0	0,35	1,06	0	0,05
FePb Sülfat-Arsenat	3,8	0	0,74	6,77	0	0,35
Fe Oksihidroksit	4,67	35,64	13,56	31,24	2,1	39,26
PbMn Oksihidroksit	0	0	0	0	0	0,03
FeMnZnPb Oksihidroksit	1,42	0	2,58	3,82	0	1,74
FeZn Oksihidroksit	4,89	0	0,49	0	0	1,47
Karbonat						
Kil Karbonat Oksihidroksit	6,79	0	0	2,08	0	0
Fe Oksihidroksit Kil	0	0	5	0	0	4,76
Karbonat						
Fe Zn Kil	15,77	3,19	0,8	2,37	0,22	1,62
Kil Karışımı	7,28	0	1,32	4,31	0	3,86
Hemimorfit	0	0	0	0	0	1,27
Kalsit	0	0	2,24	0,18	0	0,35
ZnFe Karbonat	0	0	0,45	0	0	0
Dolomit/Ankerit	0	0	0	0	0	0,41
Serüzit	0	0	0,27	0	0	2,14
Kuvars	30,37	2,13	26,05	12,55	7,71	9,78
Kaolinit	0	0	0	0	0	0,02
Amfibol	0	0	0	0,86	0	0,26
Biyotit	0	0	0,51	0,57	0	0,78
Muskovit	8,64	0	4,68	0,86	0	0,29
Diğerleri	7,5	0	0	4,38	0	0,48
Ara Toplam	96,84	40,96	59,04	83,6	10,03	71,12
Serbest	3,16	0	0	16,4	0	18,85
Toplam	100	0	100	100	0	81,15

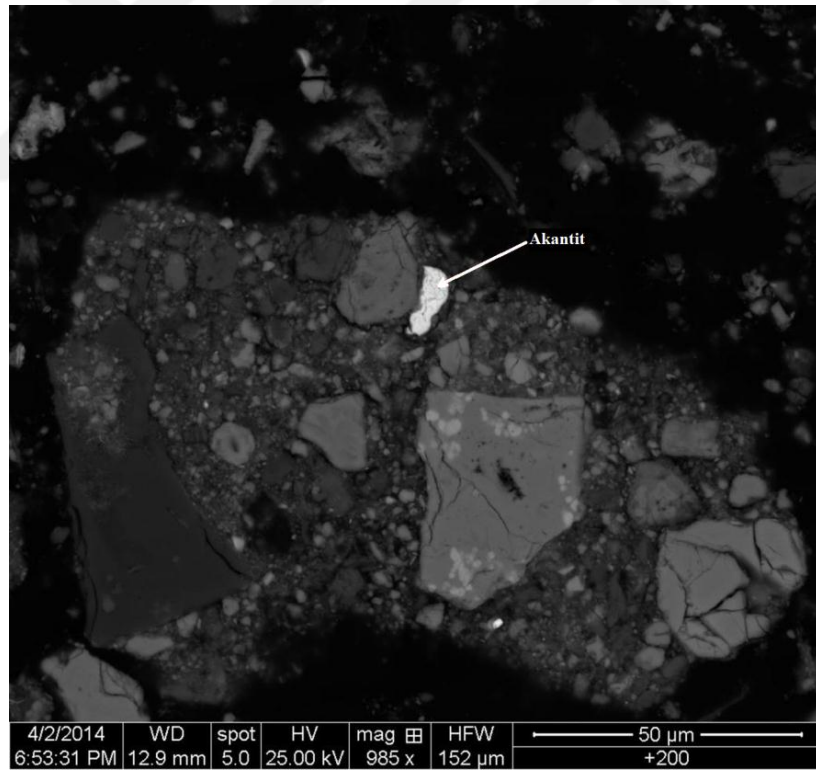
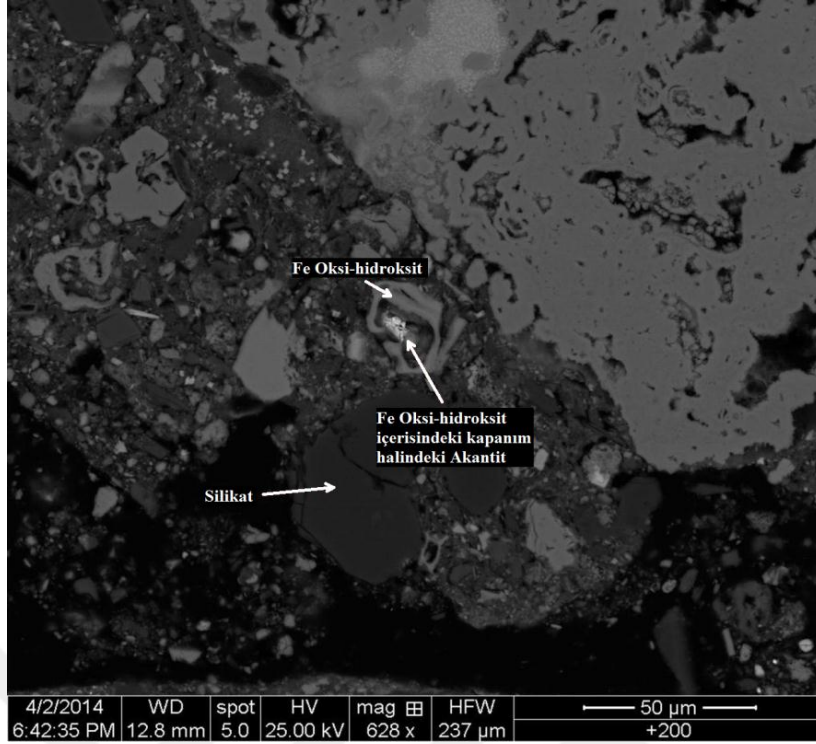
Şekil 46’da verilen görüntüde akantit, Fe oksihidroksitin çevrelediği kuvarsla birlikte bulunmaktadır. Bu görüntüdeki akantit tanesi 3–4 µm civarında olduğu düşünülmektedir.



Şekil 46. Kuvars ve Fe–oksihidroksit ile çevrili akantiti gösteren BSE görüntüsü

Silikat ile Fe oksihidroksit bulunan minerallerden Fe oksihidroksitin içerisinde kapanım halinden bulunan akantit görüntülenmiştir (Şekil 47–a). Akantit tanesinin boyutu 4–6 µm civarında olduğu düşünülmektedir. Agrega içerisinde bulunan yaklaşık 10 µm boyutunda görüntülenmiş akantit taneciği ise Şekil 47–b’de sunulmaktadır.

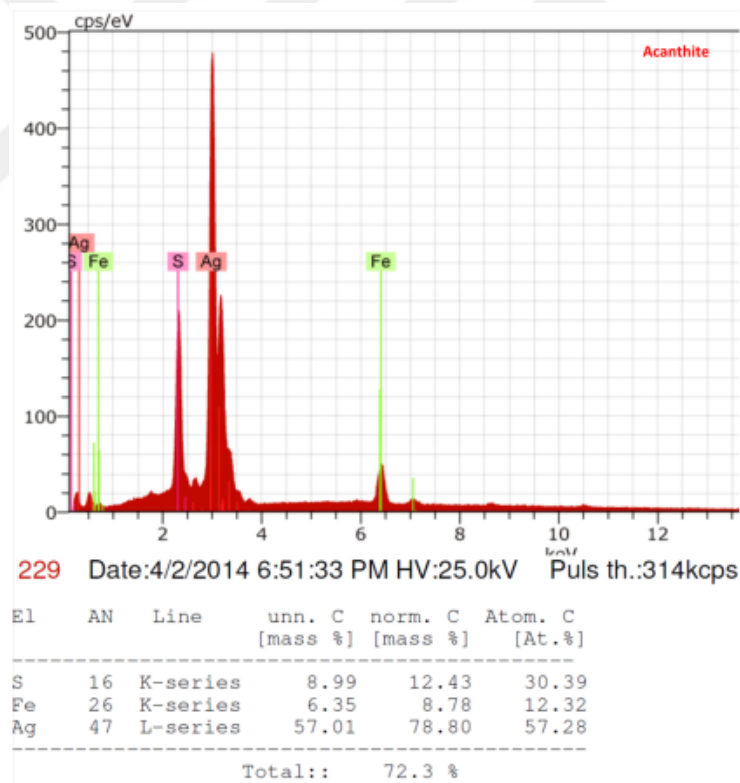
Cevherden görüntülenmiş olan akantit taneciğinin temsili spektrasının incelendiği Şekil 48’de ise; akantit mineralinin %78,80 Ag, %12,43 S ve %8,78 Fe içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.



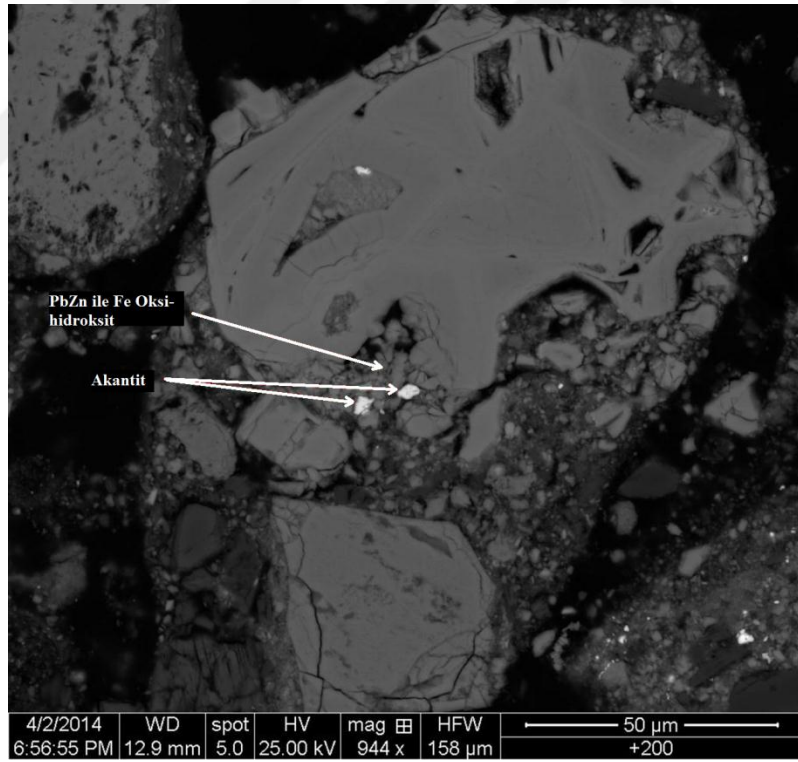
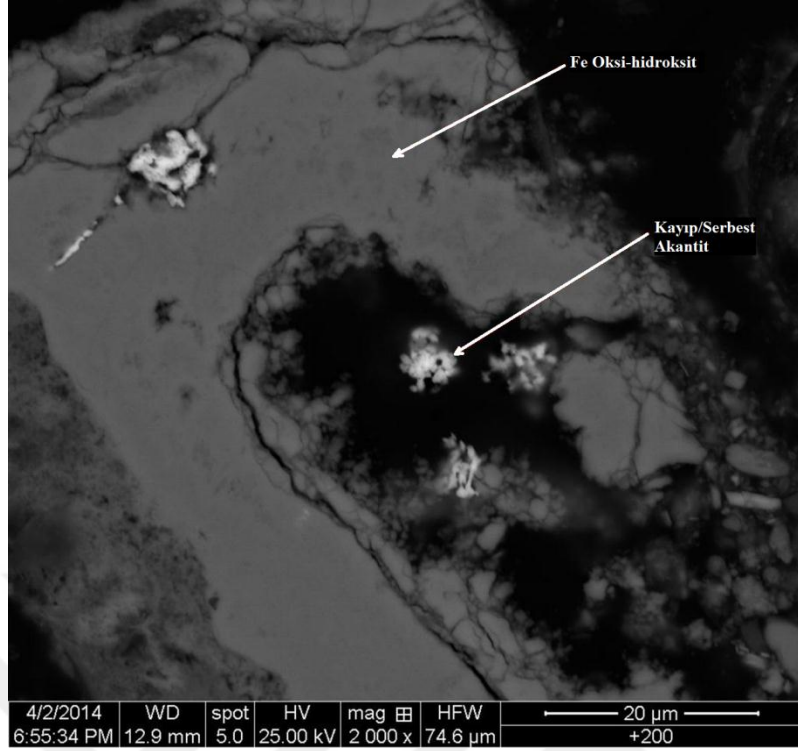
Şekil 47. Akantitin BSE görüntüsü, a) Fe-oksihidroksit ile çevrili akantit, b) bir agregadaki akantit

Arsenatların bir kısmı, büyük olasılıkla akantit (Ag_2S) gibi bir gümüş fazı ile karışık bir şekilde bulunmakta olup, bu minerallerin birbirinden ayrılmasının oldukça zor olduğu düşünülmektedir. Ag içeren sülfat–arsenat/hidroksit; akantit formunda çoğunlukla Ag içeren tanecikleri temsil etmektedir. Pek çok hedef mineral, daha büyük agregalar parçacıkları ile kapanım halinde bulunmaktadır ve bunlarla ilişkili birçok mineral vardır. Bazı durumlarda $-200 \mu\text{m}$ fraksiyonunda akantit serbestleşmektedir.

Fe–oksihidroksit minerali ile kısmen bağlı parçacığın boşluğunda görüntülenmiş serbest/kayıp akantit taneciği görüntülenmekte olup, söz konusu görüntü de (Şekil 49–a), akantit tanesinin de yaklaşık $7-8 \mu\text{m}$ boyutunda olduğu tahmin edilmektedir. Diğer görüntüde ise; PbZn ile birlikte bulunan Fe–oksihidroksitin yanında tespit edilmiş akantit tanecikleri izlenmekte olup, bu taneciklerin $50 \mu\text{m}$ ölçekli bu BSE görüntüsünde $5-6 \mu\text{m}$ boyutlarında oldukları düşünülmektedir (Şekil 49–b).



Şekil 48. Akantit mineral tanesinin temsili spektrisi



Şekil 49. Akantitin BSE görüntüsü; a) Fe oksi-hidroksitle kısmen bağlı parçacığının boşluğunda bulunan serbest/gevşek şekilli tane, b) Fe oksi-hidroksitteki tanecikler

Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksitin mineral bağlarının görüntülediği Tablo 38’de tıpkı elektrüm ve akantitte olduğu gibi, + 200 µm ve – 200 µm’deki ikili ve üçlü bağları ve mineral % ağırlıkları izlenmiştir.

+ 200 µm’da ikili bağlı tane olarak bu fraksiyondaki mineral sınırı %16,24 olan kuvars (%0,41) gelmektedir. Bu boyutta geri kalan %99,98’lik üçlü bağlı tanelerin en büyük miktarları, %33,34 Fe oksihidroksit ve %28,29’unu da kuvars oluşturmakta olup bu minerallerin ikili bağı bulunmamaktadır. Akantit minerali ile mineral sınırı bulunmakta olup ve bu sınır %1,43’tür. Elektrüm mineralinin ise mineral sınırı ve ikili–üçlü bağı bulunmamaktadır. PbFe Sülfat–Arsenat mineralinin sınırı %2,92 iken üçlü bağı %2,2, piritin de %2,61’lik bir sınırı bulunurken, ikili–üçlü bağı bulunmamaktadır.

– 200 µm boyutunda ikili bağlı tanelere bakılacak olursa, %13,66 mineral sınırına sahip kuvarsın %5,81 civarında ve %29,93 mineral sınırına sahip Fe oksihidroksitin ise %10,56 civarında ikili bağlı tanesi bulunmaktadır.

– 200 µm tane boyutundaki üçlü bağlı taneler incelendiğinde de, en büyük yüzdeye sahip üç mineral Fe Oksihidroksit, Pirit ve kuvars olup bu minerallerin üçlü bağları sırasıyla %28,69, 11,23 ve 7,69’dur. Mineraller arası sınırı %97,94 olan Ag içeren FePbZn Sülfat–Arsenat/Hidroksit mineralinin bu boyutta serbest mineral içeriği %2,04’tür. Bu boyutta akantitin sınır ilişkisi %10,26 üçlü bağ yüzdesi de 5,68’dir. Elektrümün ise mineral sınırı olmayıp, üçlü bağlı tanesi %0,67 olarak belirlenmektedir. FePb Sülfat–Arsenat minerali %12,12 iken, PbFe Sülfat–Arsenat minerali de %1,18 bulunmaktadır. Bu boyutta piritin mineral sınır yüzdesi artarak %18,76 ve üçlü bağlı tanesi ise %11,23’tür.

Tüm bu mineraller dışında; PbFe arsenat, PbMn oksihidroksit, kil karbonat oksihidroksit, kil Fe Zn, kil karışımı, dolomit/ankerit, ZnFe karbonat, serüzit, kalsit, plajyoklas, muskovit ve biyotit mineralleri ile de mineral sınır ilişkileri bulunmakta olup, bu mineraller dışında sınırı olmayıp üçlü bağı bulunan mineraller de tablodan gözlenmektedir. Bu mineraller ise; FeMnZnPb oksihidroksit, FeZn oksit/hidroksit karbonat, Fe oksihidroksit kil karbonat, hemimorfit, kaolinit, klorittir.

Tablo 38. Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit tanelerinin diğer mineral taneleri ile sınır ilişkisi

Ag içeren FePbZn Sülfat – Arsenat/Hidroksit	+200 µm (%)			–200 µm (%)		
	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı taneler	Üçlü	Mineraller arası içerik	İkili Bağlı taneler	Üçlü
Elektrum Au75Ag25	0	0	0	0	0	0,67
Akantit	1,43	0	0	10,26	0	5,68
PbFe Arsenat	0	0	0	2,3	0	2,61
PbFe Sülfat–Arsenat	2,92	0	2,2	1,18	0	0,5
FePb Sülfat–Arsenat	16,98	0	0,88	12,12	0	2,39
PbMn Oksihidroksit	0	0	0,44	0	0	0,33
Fe Oksihidroksit	34,77	0	33,34	29,93	10,56	28,69
FeMnZnPb Oksihidroksit	0	0	1,98	1,44	0	4,75
Kil Karbonat Oksihidroksit	4,3	0	0	0,52	0	0
FeZn Oksi/Hidroksit Karbonat	0	0	0,93	0	0	4,22
Fe Oksihidroksit Kil Karbonat	0	0	2,35	0	0	4,93
Kil Fe Zn	5,81	0	5,06	1	0	0,91
Kil Karışımı	6,77	0	2,86	3,57	0	2,77
Hemimorfit	0	0	4,17	0	0	0,92
Kalsit	0	0	2,89	1,13	0	2,39
Dolomit/Ankerit	3,05	0	0,36	0,17	0	0,21
ZnFe Karbonat	0,56	0	0	0	0	0
Serüzit	0,93	0	0,07	0	0	1,26
Kuvars	16,24	0,41	28,29	13,66	5,81	7,69
Plajiolklas	2,81	0	12,47	0	0	0
Biyotit	0,82	0	0	0	0	0
Kaolinit	0	0	0,88	0	0	0,68
Klorit	0	0	0,1	0	0	0
Pirit	2,61	0	0	18,76	0	11,23
Muskovit	0	0	0,11	0,79	0	0,38
Diğerleri	0	0	0,19	1,12	0	0,36
Ara Toplam	100	0,41	99,57	97,94	16,37	83,63
Serbest	0	0	0,02	2,04	0	0
Toplam	100	0	100	100	0	100

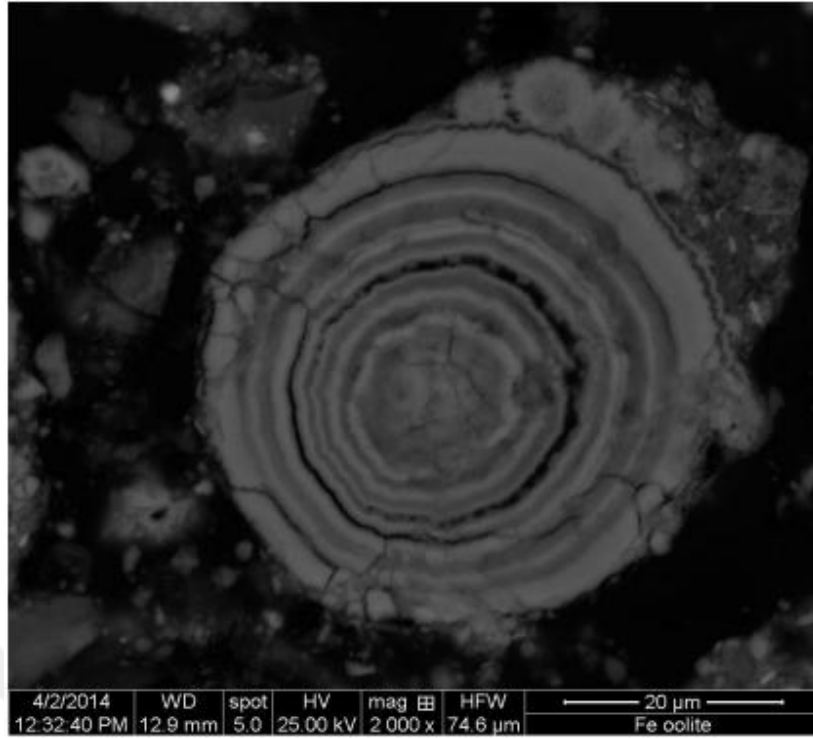
Fe–oksihidroksit ile karışık halde bulunan Fe sülfat–arsenat taneciği arasında Ag fazı görüntülenmiştir (Şekil 50). BSE görüntüsünde tespit edilmiş gümüş fazının boyutu incelendiğinde 7–8 µm civarında tahmin edilmektedir.



Şekil 50. + 200 µm fraksiyonunda, Ag içeren bir Fe oksihidroksit ile sülfat–arsenat karışımını gösteren BSE görüntüsü

FePb arsenatlar az miktarda Pb içeren skordit olabilir, Zn arsenatın ademit olması olasıdır. Düşük miktarda Fe ve Zn ile bulunan Pb arsenatların mimetit olması olasıdır. PbFe sülfat arsenatlar beudantit–segnitit serisinden mineraller olması olasıdır. PbFe sülfat–arsenat fazlarının bazıları, Sb’ın çok az miktarlarını içerir.

FeZn oksihidroksit karbonat ve Fe oksihidroksit kil karbonat, Fe oksi–hidroksitlerin, karbonatların ve killerin bir karışımıdır. FeAsCa hidroksit jele benzer bir morfolojiye sahiptir ve dehidrasyon çatlakları görülebilir. MnFe karbonatlar, hidroksit fazlarla karıştırılabilir. Çoğu Fe oksi–hidroksitler; az miktarda Pb, Zn ve As içerir. Fe oksi–hidroksit ile karıştırılmış Pb, Mn oksihidroksitler (koronadit) olabilir. Serüzit; spektrum ile ayırt etmenin zor olduğu bazı durumlarda anglezit gibi görünebilir. Killere de, smitsonit, hemimorfite ve Fe hidroksitler gibi küçük taneleri içerebilir. Cevherden görüntülenmiş olan Fe oksihidroksitlerin kolloform (oolitik) yapıları aşağıdaki gibidir (Şekil 51).

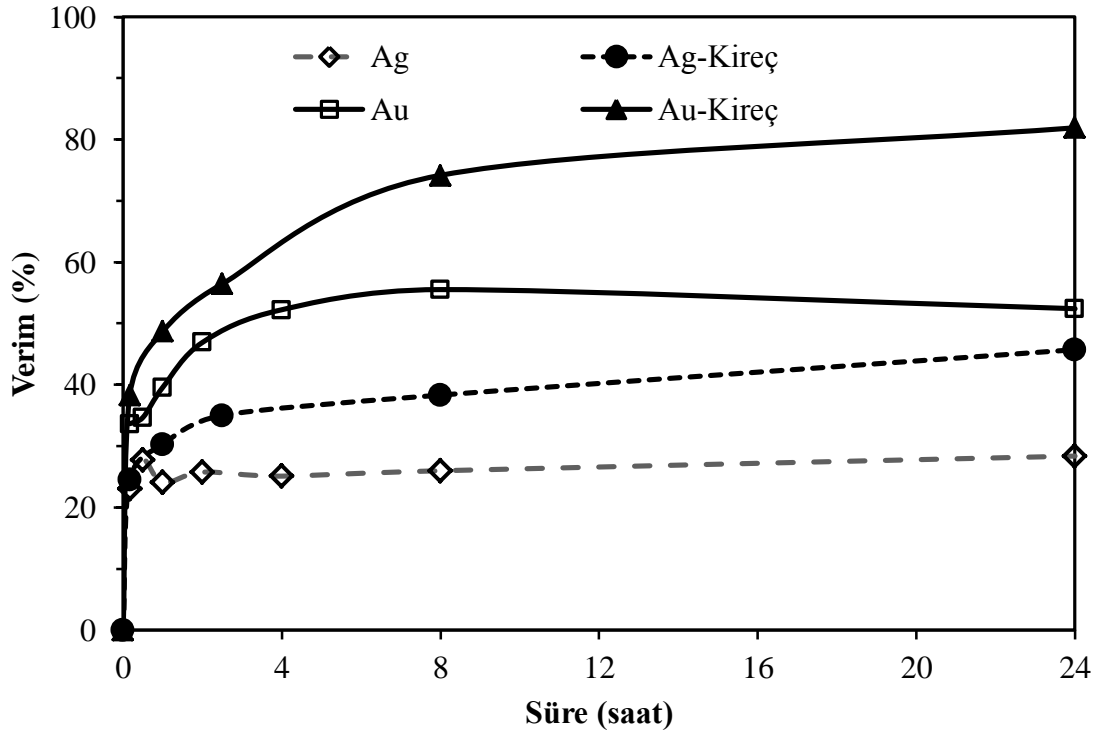


Şekil 51. Fe oksihidroksitlerin kolloform (oolitik) yapılarını gösteren BSE görüntüsü

3.3. Ön Tanımlama Liç Testleri

3.3.1. Direkt Siyanür Liçi Testleri

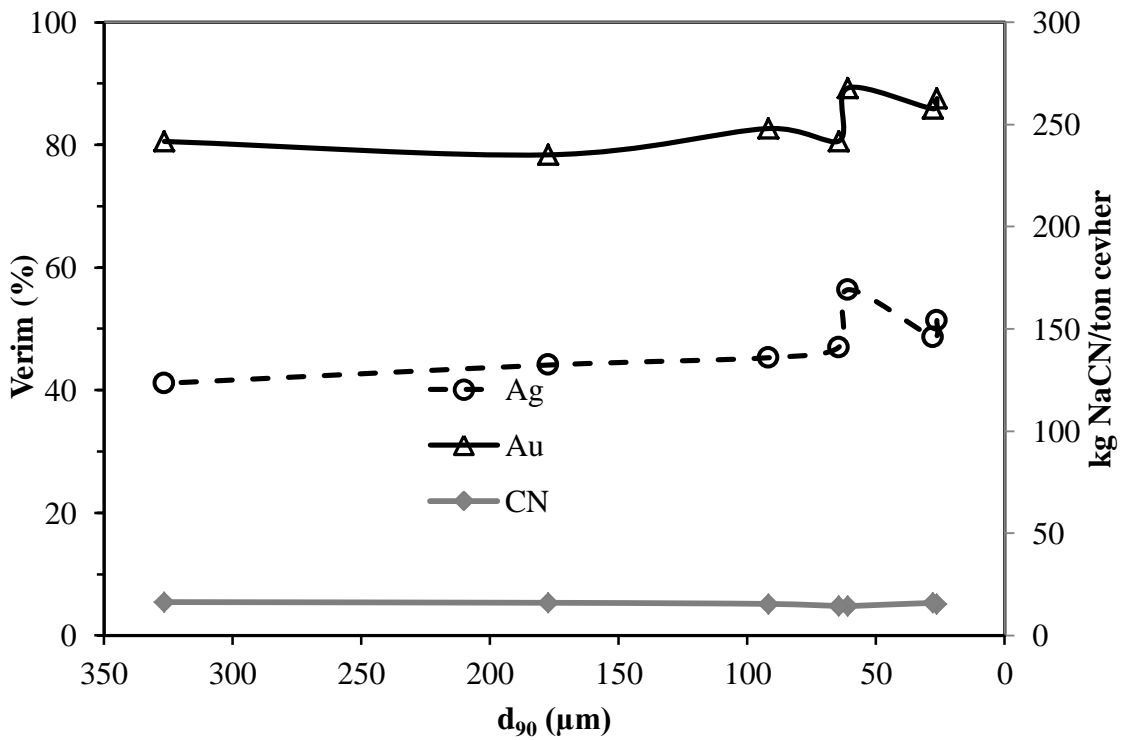
Cevher üzerine hiçbir ön işlemin uygulanmadığı doğrudan/direkt siyanürleme ile kazanma testlerinin sonuçları Şekil 52’de verilmiştir. pH (11)’in NaOH ile ayarlandığı %33 katı oranında gerçekleştirilen 24 saatlik siyanür deneyinde, % Au/Ag kazanım verimleri sırasıyla %52 ve %28 olarak gerçekleşmiştir. pH’ın kireçle ayarlanmasında 10 kg/t olarak çözeltiliye eklenen CaO’in pH’ı 11–11,5’a getirmesi sonucu gerçekleştirilmiş direk siyanür testleri ile (%10 katı oranında) %82 Au ve %44 Ag verimlerine ulaşılmaktadır. İki deney arasında verimlerdeki değişikliğin sebebi % katı oranından kaynaklanmaktadır. Alkali ortam farkı sadece ortamın pH’ının 11–11,5’ta tutulması amacıyla. Verimlerin düşük olmasının sebebi ise, altın ve gümüşün refrakter özellikte olmasından kaynaklıdır.



Şekil 52. Direkt siyanür liçinde % Au–Ag kazanım verimleri (%33 ve %10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH ve 10 kg/t CaO)

Öğütmenin etkisini gözlemlemek amacıyla, öğütme yapılmayan cevher numunesi de (0 dakika) dâhil; 7 farklı öğütme süresinde belirlenmiş d_{90} değerlerine sahip örnekler üzerine doğrudan/direkt siyanürleme işlemleri uygulanmıştır. Şekil 53’de verilmiş olan sonuçlara göre; ana cevher numunesinin % Au/Ag kazanımı; %80,57 Au ve %41,1 Ag’dir. 1 dakikalık öğütme numunesinde ise; Au hemen hemen aynı iken, Ag %44,1’e yükselmiştir. Diğer öğütmelerde de Au %80–89 arasında değişirken, Ag kazanımları %45–56 civarına kadar yükselmiştir. Özellikle 7, 10 ve 30 dakika öğütme numunelerinde Au/Ag yüzdeleri daha yüksek olmaktadır. Ancak özellikle Ag verimlerinde çok fazla bir farklılık olmadığı görülmektedir. Mineralojik karakterizasyon çalışmalarında açıkça belirtilen nokta; Ag’ün kazanımının, üç farklı gümüş mineralinin serbestleşebilirliğine bağlı olarak gerçekleşebileceği üzerinde durulmuştur. Buna göre; özellikle cevherin $-200 \mu\text{m}$ ’da elektrik, mineralinin serbest yüzeyine siyanürün %20 civarında olsa bile ulaşabileceği tespit edilmiştir. Akantit mineralinin özellikle serbest yüzeyine (%95–100) %13–14 civarında kolaylıkla ulaşabileceği, fakat %56,29’luk kısmına ve Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit mineralinin de %72’lik kısmına siyanürün herhangi bir ön işlem olmaksızın ulaşamayacağı açıktır. Dolayısıyla; Ag’ün kazanımının direkt siyanürleme

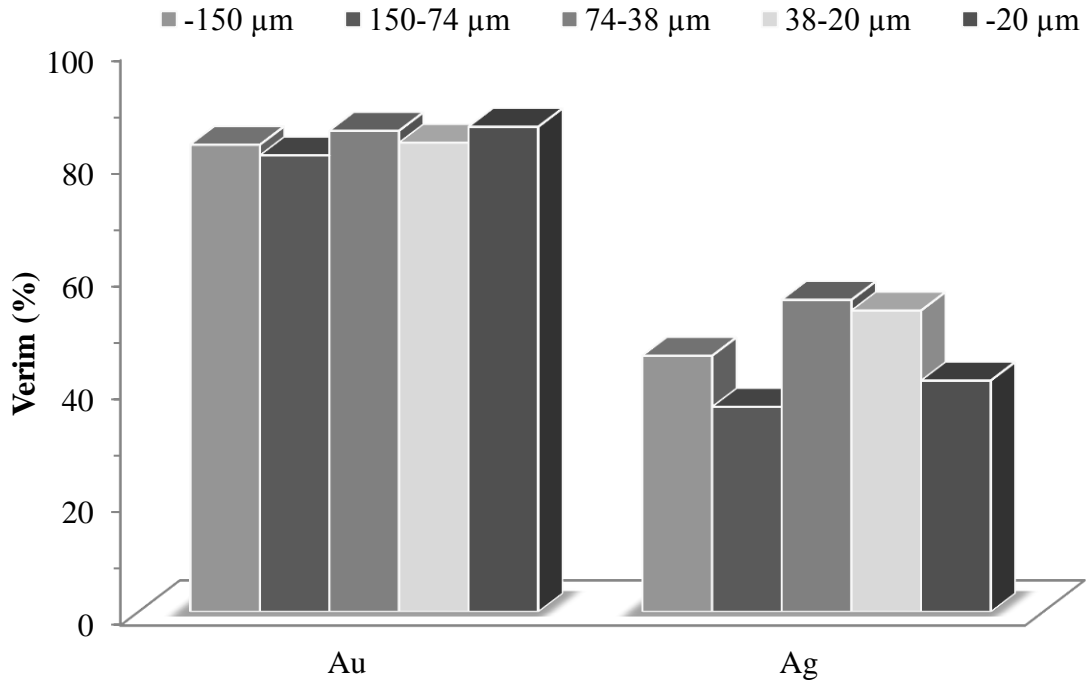
işlemi ile düşük olması çok olağan bir sonuçtur. Yani Ag'ün kazanımının elektrik ve akantitin çözünmesi ile gerçekleştiği düşünülmekte olup, tane boyu inceldikçe bu minerallerin ortaya çıkma oranındaki artış verim artışına sebep olsa da, tam olarak yükselbilmiş değildir. Gümüşün geri kalan kazanılamayan kısmı ise Ag'lü jarositik minerallerden kaynaklı olan siyanür ile çözünemeyen mineraller olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tüm öğütme fraksiyonlarına göre siyanür tüketimlerinin tane boyutunun incelenmesine bağlı olarak değişim gösterdiği ve yaklaşık olarak 10–15 kg NaCN/ton cevher tüketim gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 53. Öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için 10 kg/t CaO)

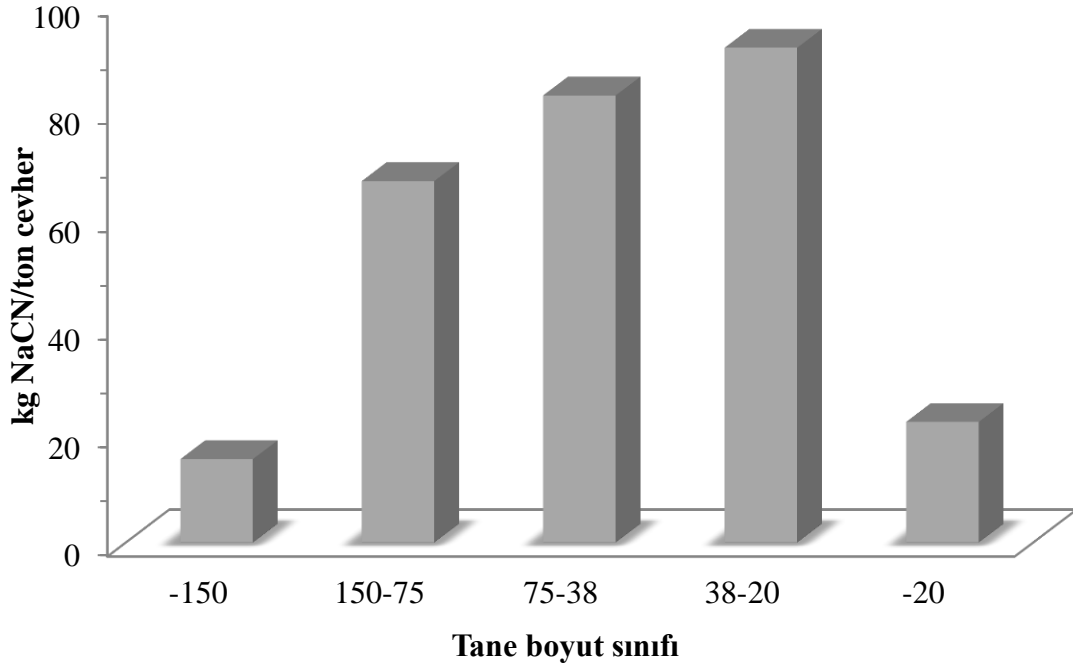
Fraksiyon bazlı yapılmış olan direkt siyanürleme çalışmalarının ilki; Şekil 54'te gösterilmiş olan $-150 \mu\text{m}$ boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına ayrılması suretiyle, her bir fraksiyon aralığına uygulanmış direkt siyanürleme işlemi sonuçlarıdır. $-150 \mu\text{m}$ 'luk numunenin yaklaşık %54'lük kısmını $-20 \mu\text{m}$ tane boyutu oluştururken, diğer fraksiyonlar birbirlerine yakın % ağırlıklara sahiptirler. Şekil incelendiğinde; Au verimlerinin %80–85 arasında değişmekte olduğu, Ag verimlerinin ise,

%36–55 arasında değişikliğe sahip olduğu izlenmektedir. Söz konusu öğütölmüş cevherin %54'lük kısmını oluşturan tane fraksiyonunda Au %85 civarında bulunurken, Ag %40,9 civarındadır. 150–75 µm boyutundaki direk siyanürleme sonucu Ag verimi %36'da kalmaktadır. Bu durumun sebebi; Tablo 35'te belirtildiği üzere; Ag minerallerinin serbestleşebilmelerinin yüzdece düşük olduğu akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit mineraline siyanürün ulaşamaması olarak düşünölmektedir. Ayrıca; Şekil 40 ve 41'de de verilmiş olan, bu minerallerin tane boyutunun çok düşük olmasına bağlı olarakta siyanürün tane yüzeyine ulaşmasının çok zor olabileceği düşünölmektedir.



Şekil 54. –150 µm boyutuna öğütölmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre siyanürlenmesinde % Au/Ag verimlerinin değişimi (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için 10 kg/t CaO)

Şekil 55'te tüm öğütme fraksiyonlarına göre siyanür tüketimleri de incelenmiş ve 15 ile 90 kg NaCN/ton arasında değişen bir cevher tüketimi belirtilmiştir. En yüksek siyanür tüketimi ise; 38–20 µm tane boyutunda olup, bu fraksiyonda yaklaşık 90 kg NaCN/ton cevher tüketim gerçekleşmiştir.



Şekil 55. Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (%10 katı, 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH: 11 için 10 kg/t CaO)

Bu fraksiyon bazlı direkt siyanürleme işlemleri değerlendirilecek olursa; ortalama % Au/Ag değerlerinde artış görülmesi akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat-arsenat/hidroksit mineralinin serbestleşmesine bağlı olarak siyanürün mineral yüzeyine ulaşmasının artış gösterdiği, lakin büyük oranda bir kazanımın olmadığı aşikârdır. Bu durumun, Tablo 35' te özetlenmiş olan Au/Ag minerallerinin serbestleşebilirliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

3.3.2. Tanımlayıcı/Diagnostik Liç Testleri

Cevher içerisindeki gümüş için refrakterlik özelliğinin Ag'ün jarositik yapısından kaynaklanabileceği ortaya koyulmuştur. Altın için ise tanımlayıcı liç testleri ile araştırmalar yapılmış olup cevher üzerine farklı reaktifler uygulanıp ardından da siyanürleme işlemi gerçekleştirilerek, çeşitli minerallerin bünyesindeki Au/Ag'ün çözünabilirliği ve bunun sebepleri ortaya koyulmaya çalışılmıştır (Tablo 22).

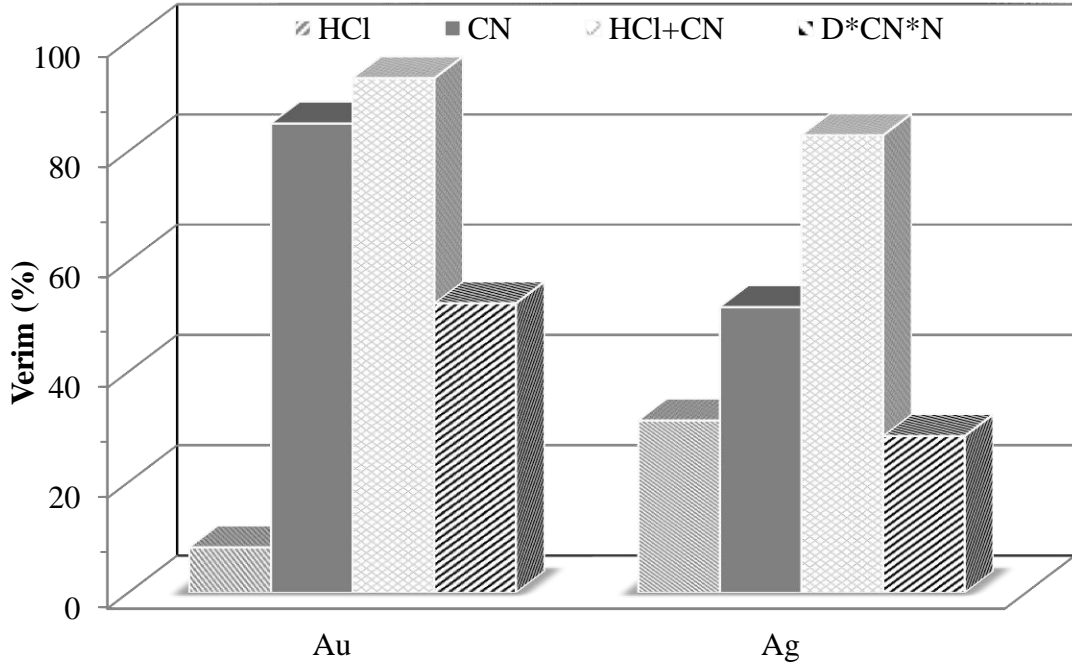
Bu amaçla 8 saat boyunca uygulanmış olan HCl liçi; sonrasında %8 civarında Au ve %31 Ag kazanımı gerçekleşmiş, katı cevher ürünü üzerine siyanür işlemi uygulandığında da toplam altın ve gümüş kazanımları sırasıyla %93 ve %82'ye yükselmiştir (Şekil 56).

Çünkü, HCl; Tablo 21'de de belirtildiği üzere; kalsit, dolomit, galen, götit ve kalsiyum karbonatın çözünmesini sağlamaktadır (Lorenzen, 1995; Henley vd., 2000).

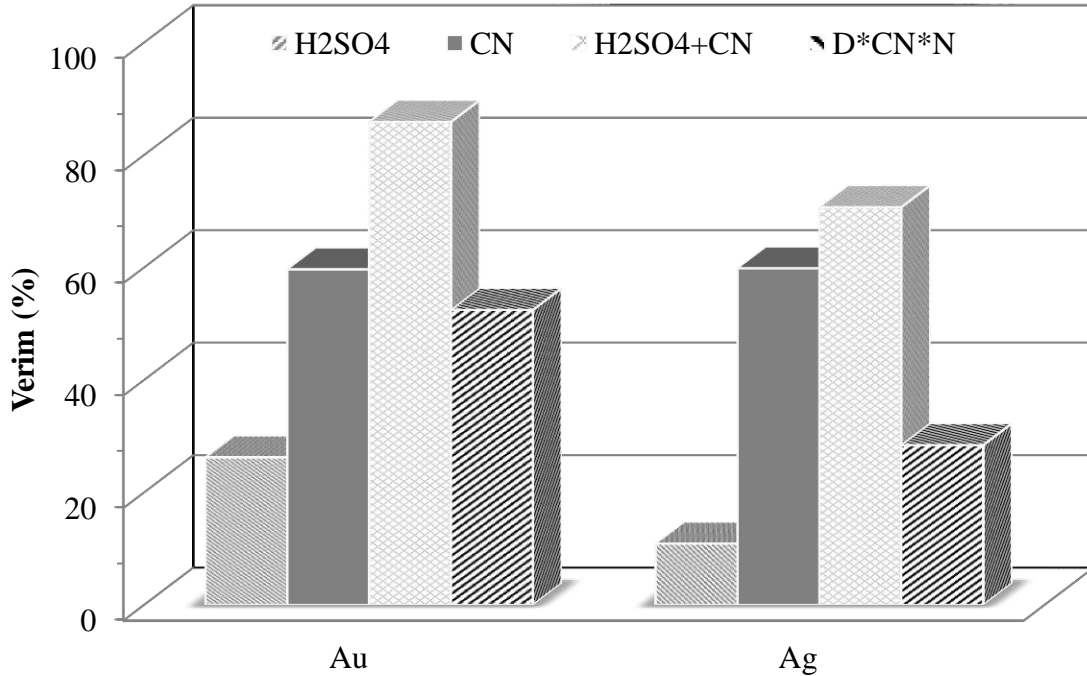
Ana cevher üzerine gerçekleştirilen XRD analizinde de belirtildiği gibi (Şekil 31, Tablo 32 ve 33), söz konusu minerallerden cevherde bulunan kalsit, dolomit, götit, kalsiyum karbonat içerikli diğer mineraller ve az miktarda bulunan galenin bozundurulmasıyla ve bu minerallerle birlikte ya da kapanım şeklinde bulunan Au/Ag minerallerinin serbestleşerek, siyanürleme ile kazanılmasına yol açmıştır.

H₂SO₄ liçi sonrasında yapılmış olan analiz sonucunda %26 Au ve %10 Ag kazanılmıştır. Daha sonrasında gerçekleşen siyanürleme işleminde ise; verimler sırasıyla %85 ve %70'e kadar artmıştır (Şekil 57). Özellikle sülfür içerikli cevherler üzerine gerçekleştirilen bu analizde; genellikle, sfalerit, Cu sülfürler, baz metal sülfürler ve pirit çözünmektedir (Tablo 21).

Cevherde ise; çok az miktarda sfalerit bulunmasına rağmen, sülfat yapılı jarositik minerallerinin, sülfat arsenat minerallerinin ve akantit/arjantit minerallerinin (Şekil 31, Tablo 32 ve 33) bünyesindeki sülfür nedeniyle yukarıda belirtilen % verimlerin elde edilmesi çok normaldir. Sülfürik asitli ortamda gümüş sülfür içerisinde gümüşün çözünmesi gümüş iyonlarının taşıma mekanizması ve sülfürün oluşumu ile gerçekleşmektedir. Bu durum gümüş sülfürün/akantitin iyonik iletkenliğine ve kristal kafes içerisindeki gümüş sülfürün yüksek hareket kabiliyetine bağlıdır.



Şekil 56. HCl ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 8 saat, 60°C, %12 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH)

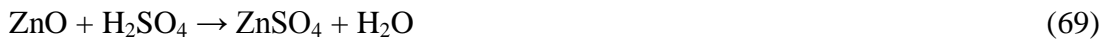


Şekil 57. H₂SO₄ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 5 saat, 80°C, %48 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, pH:11 için NaOH)

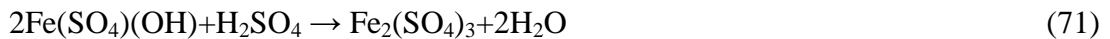
Ag₂S içerisindeki gümüşün katı hal difüzyon hızı, inorganik kimyada bilinen en hızlı katı-hal difüzyonu olarak tanımlanmaktadır. Ag⁺ ve S⁻² iyonları iyon aktivitesini sağlar, ancak S⁻² Ag⁺'dan daha az bu aktiviteye katılmaktadır. Ag-S bağı kırılarak sülfür reaksiyona girecek şekilde serbest kalır. Gümüş iyonu yüzey dışına doğru difüze olarak sulu faz içerisine doğru dağılır ve mineral yüzeyi üzerindeki S⁻² oksitlenir; Fe(III) iyonları sülfid minerallerinin oksidasyonu boyunca katalitik bir rol oynar ve ortamda tekrar oluşur (63–65) (Bolorunduro vd., 2003). Akantitin genel çözünme reaksiyon mekanizması (66)'a göre verilebilir.



Kurşun, gümüş, çinkonun oksitleri sülfürik asit ile tepkimeye girmeleri sonucunda, metal sülfatlar olarak çökelirler. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için; yüksek sıcaklık, yüksek asit konsantrasyonları, yoğun liç şartları gerekmektedir (DeGuire ve Wing, 1978; Raghavan vd., 1998; Aparajith vd., 2010). Reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (67–70).

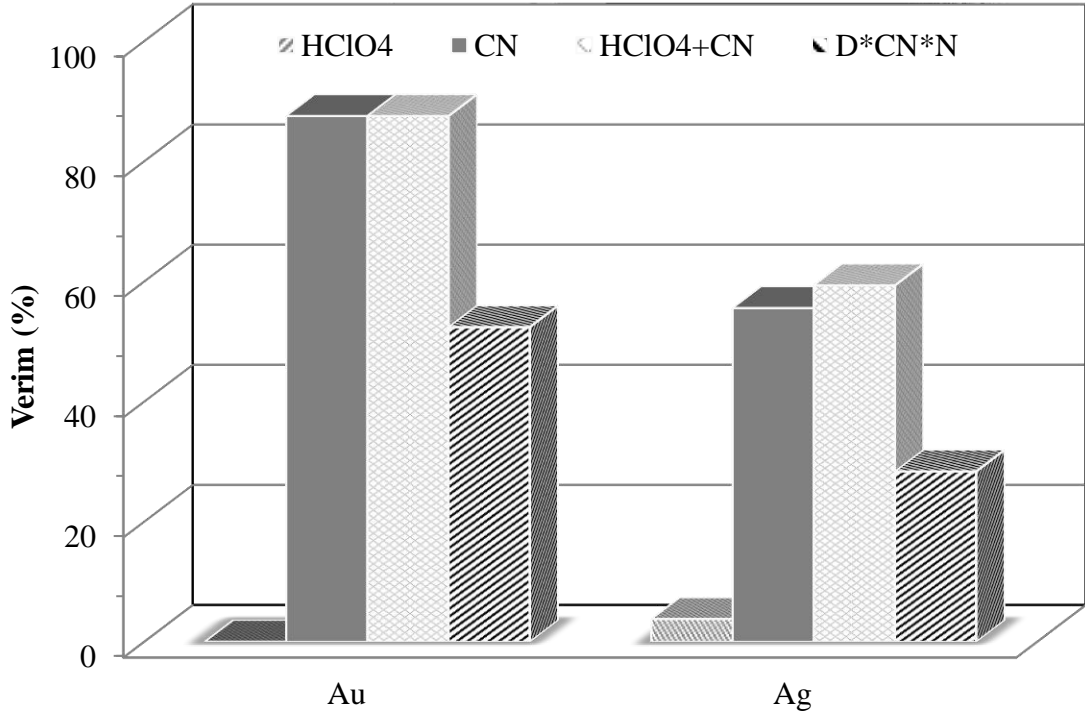


Jarositik mineraller ve Ferrik sülfat sülfürik asit ile çözünerek aşağıdaki reaksiyon meydana gelebilir (71) (Long ve Dixon, 2004; Choi vd., 2007).



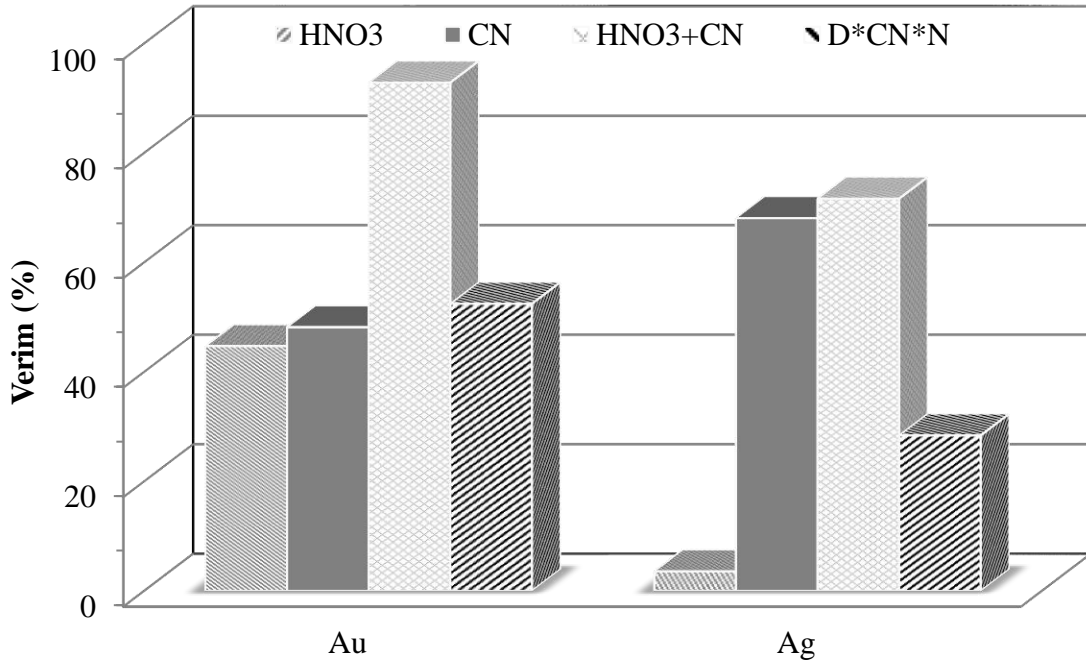
HClO₄ liçi ardından gerçekleştirilen analizde altın kazanılamazken, Ag %3 civarında kazanılmış, siyanürleme işleminde ise; Au %87 ve nihai Ag verimi ise; %59 olacak şekilde kazanılmıştır (Şekil 58). Bu asit; silisli yapılar, killer, krom, kromit, oksit içerikli

mineraller, cüruf ve alaşımlı demir ve demir cevherlerinin bozundurulmasında kullanılmaktadır (Schilt; 1979) (Tablo 21). Cevher silis içerikli, oksit yapıların ve özellikle de oksitli demir minerallerinin olması nedeniyle (Şekil 31, Tablo 32 ve 33), bu minerallerle beraber ya da kapanım halinde bulunan Au/Ag minerallerinin kazanımı gerçekleşmiştir.



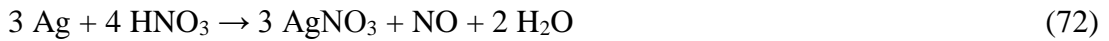
Şekil 58. HClO₄ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 60°C, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

HNO₃ liçi ile Au %44 civarında kazanılırken siyanürleme işlemi sonucunda ise; %92' ye ulaşılmış; Ag asit liçi sonrası %3 kazanılırken, siyanür işleminin ardından verimi %71'e varmıştır (Şekil 59). Nitrik asit işleminde; pirit, arsenopirit ve markazit gibi mineraller çözündürülmektedir (Lorenzen, 1995; Henley vd., 2000) (Tablo 21). Sonuçta cevher bünyesinde bulunan pirit ve benzeri minerallerin (Şekil 31, Tablo 32 ve 33) bozunması, altın ve gümüşün siyanürle kazanılabilir bir yapıya dönüşmesi yüksek bir ihtimaldir.

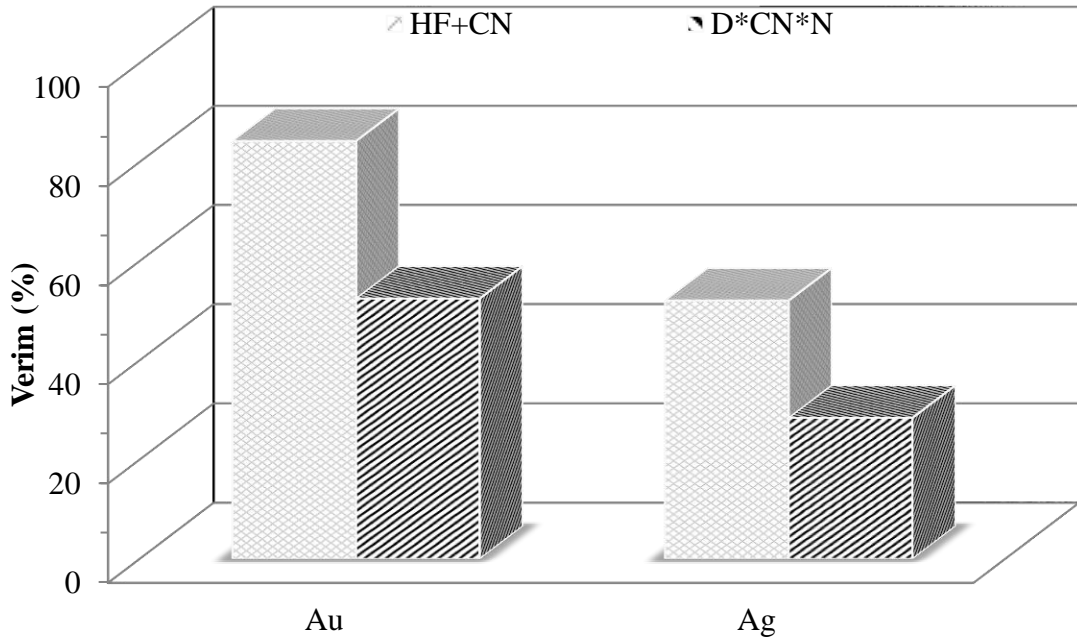


Şekil 59. HNO₃ ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 60°C, %33 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

Nitrik asit liçi ile çalışıldığında metallerle ve metal sülfürlerle meydana gelen çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde verilmektedir (72, 73) (Sathaiyan vd., 2006; Gök, 2010);



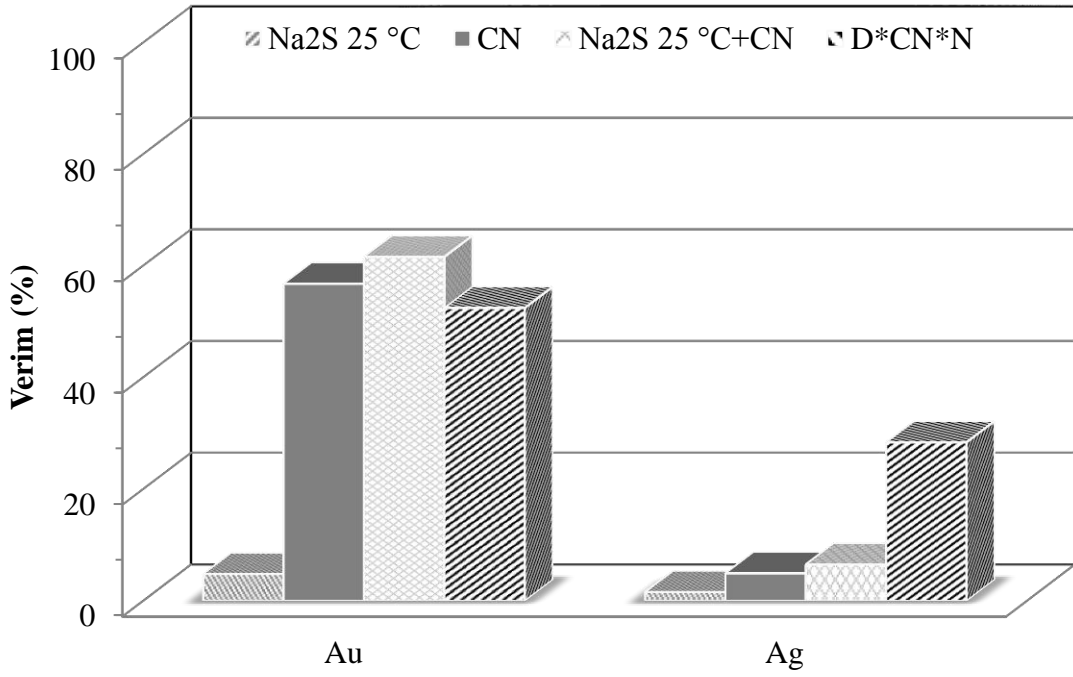
HF ile çözündürülme işleminin ardından uygulanmış siyanür prosesinde ise; %84 Au ve %52 Ag verimi elde edilmiştir (Şekil 60). Bu asit prosesi ise silikatların bozundurulması açısından önemlidir (Tablo 21). Hidroflorik asit ve ardından gerçekleştirilen siyanürleme prosesi, cevherde bulunan silikat minerallerinden kuvars, hemimorfit, muskovit, kaolinitin (Şekil 31, Tablo 32 ve 33) bozunması suretiyle bu minerallerle bağlı ya da kapanım halinde bulunan altın ve gümüşe ulaşılabilmiş olduğu düşünülmektedir.



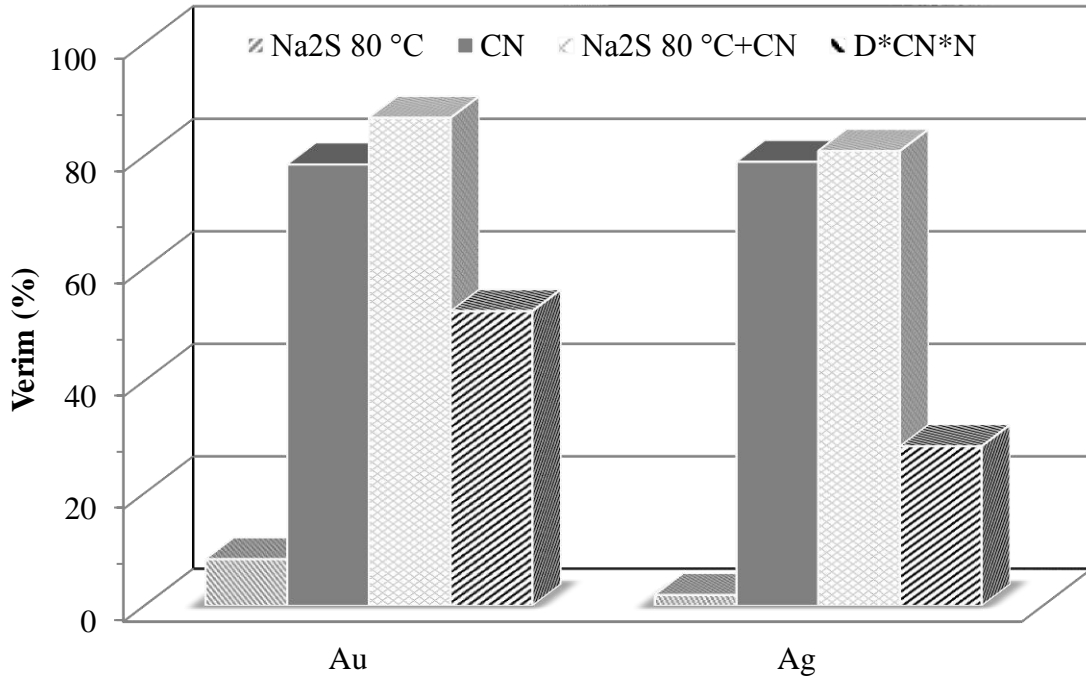
Şekil 60. HF ile Au–Ag kazanımı (Asit şartları: 6 saat, 20°C, %20 konsantrasyon, 2:1 (K/S); Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

Şekil 61’de 0,5 M Na₂S ve 0,5 M NaOH ile oda koşullarında gerçekleştirilmiş 8 saatlik liç işleminden sonra, Au %4 ve Ag %1 kadar çözülmüştür. Siyanürleme işlemi ise, verimleri Au için %61,58’e, Ag için ise %6,52’ye yükseltebilmiştir. Burada özellikle gümüşün kazanımını olumsuz etkileyen bir durum söz konusudur. Çünkü her hangi bir ön işlem uygulanmaksızın oda şartlarında gerçekleştirilen aynı şartlardaki siyanürleme işleminde bile Au %52 ve Ag %28 iken bu işlem sonucunda Au sadece %9 yükselmişken, Ag’te çözünebilen kısım bile çözünememiştir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sodyum sülfür liçini 0,5 M Na₂S ve 0,5 M NaOH ile 80°C sıcaklıkta gerçekleştirince Au %8’e yükselirken, Ag hemen hemen aynı kalmıştır. 8 saatlik siyanürleme deneyi sonrasında ise, Au %86 ve Ag %80’e kadar yükselmiştir (Şekil 62). Burada altın ve gümüş açısından verimler ciddi anlamda yükselmemiş olsa da, özellikle gümüşün direk siyanürlemesinde kazanılması gereken % miktara bile ulaşılmaması çözücü reaktiflerin etkinliğini ortam sıcaklığının etkisi arttırıyor ya da tam tersi olarak olumsuz etkiliyor gibi bir sonuç yerinde olacaktır.

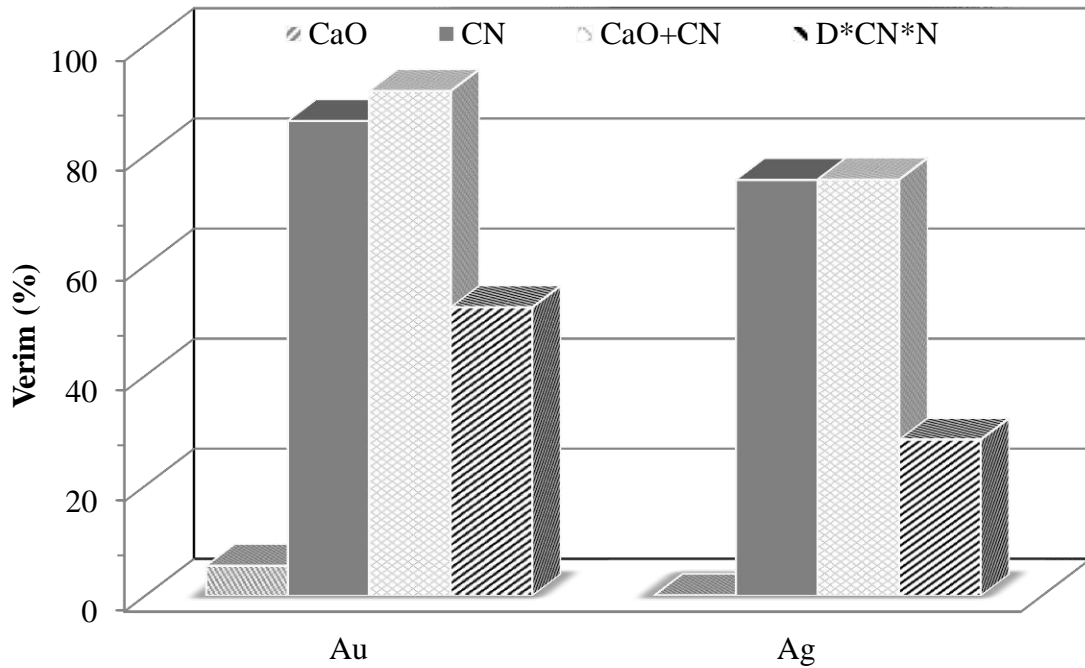


Şekil 61. Na_2S (25°C) ile Au–Ag kazanımı (Alkali şartları: 8 saat, 0,5 M NaOH+ 0,5 M Na_2S ; Siyanürleme şartları: 24 saat, 25°C , 1,5 g/L NaCN)



Şekil 62. Na_2S (80°C) ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 0,5 M NaOH + 0,5 M Na_2S ; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 80°C)

Fakat bu durumun sebebi daha açık olarak Tablo 35 ile açıklanabilir. Cevherde bulunan üç farklı tip Ag mineralinin olması, oda sıcaklığında alkali çözücü reaktiflerin ardından uygulanan siyanürleme işleminin altını tam olarak değilse de çözebiliyor olması ve Ag'ün sadece %6 çözünebilmesinin gümüş minerallerinden elektrum ile gerçekleştiğini, akantit ve Ag içeren sülfat–arsenat/hidroksiti olumsuz etkilediğini göstermiştir. Fakat 80°C sıcaklığa yükseltildiğinde Ag minerallerinden söz konusu çözünmeyen minerallerden olumlu yönde etkilendiği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 63. CaO ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

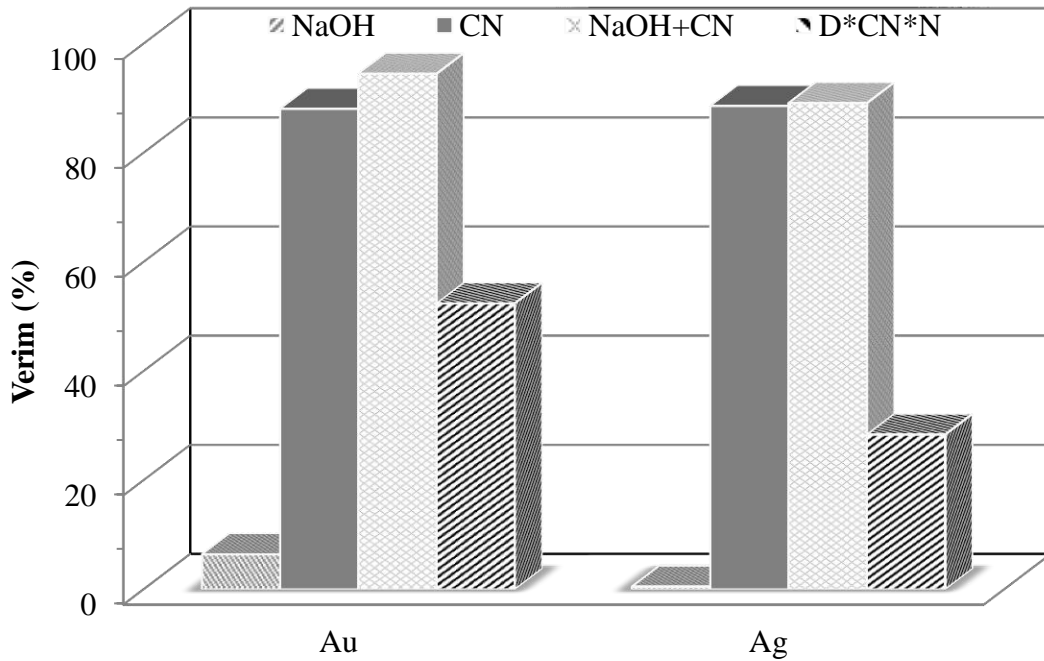
Sıcaklığın bu olumlu etkisi korunarak uygulanan diğer bir alkali işlem uygulaması ise kireç ön işlemidir. Ön işlem uygulaması; 80°C sıcaklıkta, 40 kg/t CaO ile yapıldığında ise; Au %5 çözünürken gümüş çözünmeden kalmaktadır. Siyanürleme sonucunda ise; Au %91'e ulaşırken, Au %75'e kadar kazanılmıştır (Şekil 63). Sodyum sülfür deneyi ile kıyaslandığında %5 civarında Au veriminde artış gözlenmiştir. Sıcak alkali ön işlemin altın ve gümüşe olumlu etkisi olduğu açık olmakla beraber, gümüşün % verimi bahsedilen alkali liç işleminden %2 kadar düşük olduğu izlenmektedir. Direk siyanürleme ile

kıyaslandığında; %34 Au, %52 Ag artarken, bu durum ortamın % katı oranı ile kıyaslandığında ise (Şekil 52); yaklaşık %9 Au ve %30 Ag’te artışlar görülmektedir.

Jarosit ve benzeri minerallerin alkali işlem ile bozundurma reaksiyonları literatür çalışmasında da irdelenmiş olup, demir sülfatın, demir oksit ve kalsiyuma dönüşme reaksiyonu (74) aşağıda verilmiştir (Choi vd., 2007).

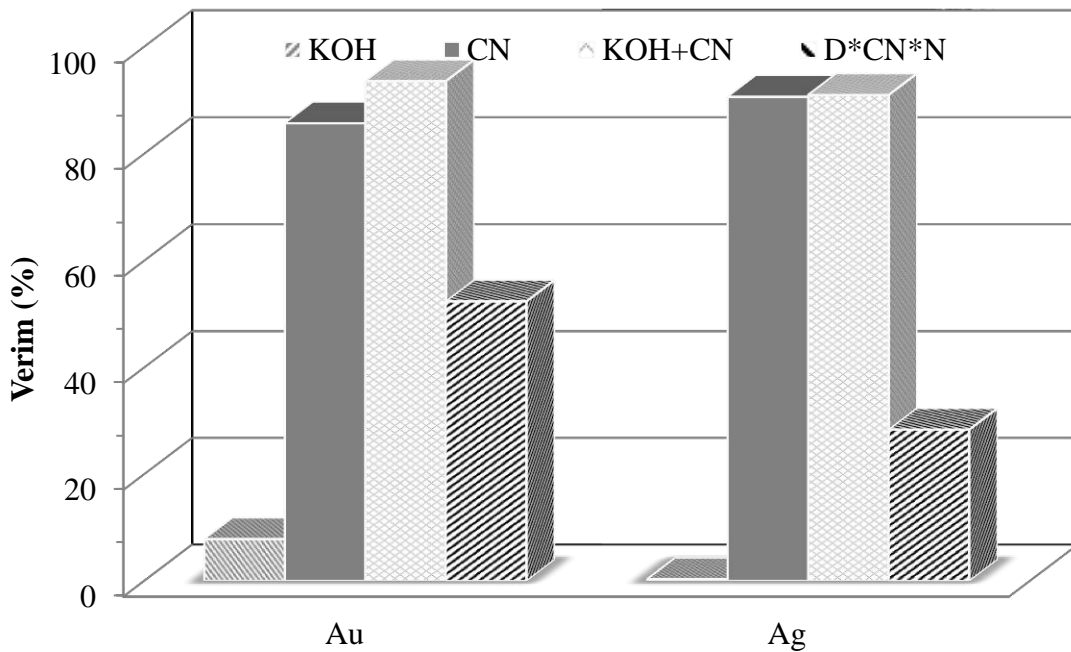


Arjanto–jarosit ve benzeri yapılarda alkali ön işlem sonrasında gümüş AgOH olarak elde edilmektedir. Siyanürleşmesi ile ise 2Ag(CN)_2 elde edilmektedir. Akantitin ise siyanür tepkimesinde S_2O_3 elde ediliyor olması önemli bir bulgudur (75, 76) (Senanayake, 2004).



Şekil 64. NaOH ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

Bu amaçla uygulanan diğer alkali ön işlem Na_2S ile benzer olarak sadece sodyum hidroksit uygulamasıdır. Fakat konsantrasyon miktarı artırılarak 1 M'a çıkarılmıştır. Bu alkali ön işlem uygulamasında elde edilen altın ve gümüş verimleri sırasıyla %6 ve %0,5 civarındadır. Sodyum hidroksit ön işlem uygulamasını takip eden siyanürleme prosesinde de %94 Au ve %89 Ag elde edilmiştir (Şekil 64) . Direkt siyanürleme ile kıyaslandığında, altın %42, gümüş ise %61 civarında önemli bir artış göstermiştir. Na_2S 'lü alkali ortam ile kıyaslanırsa da yaklaşık %8 Au ve %9 Ag artmıştır.



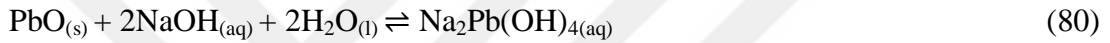
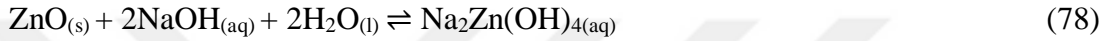
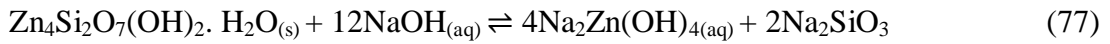
Şekil 65. KOH ile Au–Ag kazanımı (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN)

KOH ile ön işlem uygulamasından sonra elde edilen altın %7 civarında iken gümüş çok düşük (%0,3) miktardadır. Siyanürleme işlemi sonucunda ise; Au %93 ve %91' kadar yükselmiştir (Şekil 65). NaOH alkali ön işlemlili siyanürleme prosesi ile kıyaslandığında ise altın %1 düşerken gümüş ise %2 civarında artmıştır. Yukarıda da bahsedildiği üzere, alkali ön işlem uygulaması ile (KOH ön işleminde Au %41, Ag %63), ortam sıcaklığı ile altın ve gümüş verimleri olumlu etkilenmiştir.

Tüm bu çalışmalarda; Şekil 63, 64 ve 65'te önemli Au–Ag kazanım verimlerine ulaşılması literatür araştırmaları da göz önünde bulundurularak sülfat içerikli jarositik

yapıların (XFe₆(SO₄)₄(OH)₁₂) bozundurulmasında alkali işlemler ve reaksiyonlarının siyanürleme de ciddi başarısına işaret etmektedir. Arjanto–jarosit ve benzeri yapılarda alkali ön işlem sonrasında gümüş AgOH olarak elde edilmektedir. Siyanürlenmesi ile ise 2Ag(CN)₂ elde edilmektedir (Senanayake, 2004).

Sonuç olarak; oksitli cevherlerde bulunan smitsonit hidrozinkit, pek çok karbonatlı ve silikatlı mineraller bulunmakta olup, bu minerallerin alkali ortamdaki reaksiyonlarına örnekler aşağıdaki olmaktadır (77–80). Ayrıca bu örnekler ve benzerlerinin Niğde–Ulukışla Bolkardağ oksitlenme geçirmiş cevherin özelinde de olması bu bozunma reaksiyonlarının önemini bir kez daha vurgulamaktadır (Chen vd., 2009).



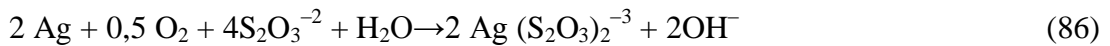
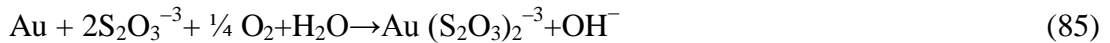
Alkali ortam içerisinde S₂O₃ oluşumu aşağıdaki şekilde meydana gelmektedir (81–83) (Rath vd., 2003; Hackl vd., 2012; Ji vd., 2014):



Sülfatın etkisi ile tiyosülfat oluşumu (84) da gerçekleşebilmektedir;



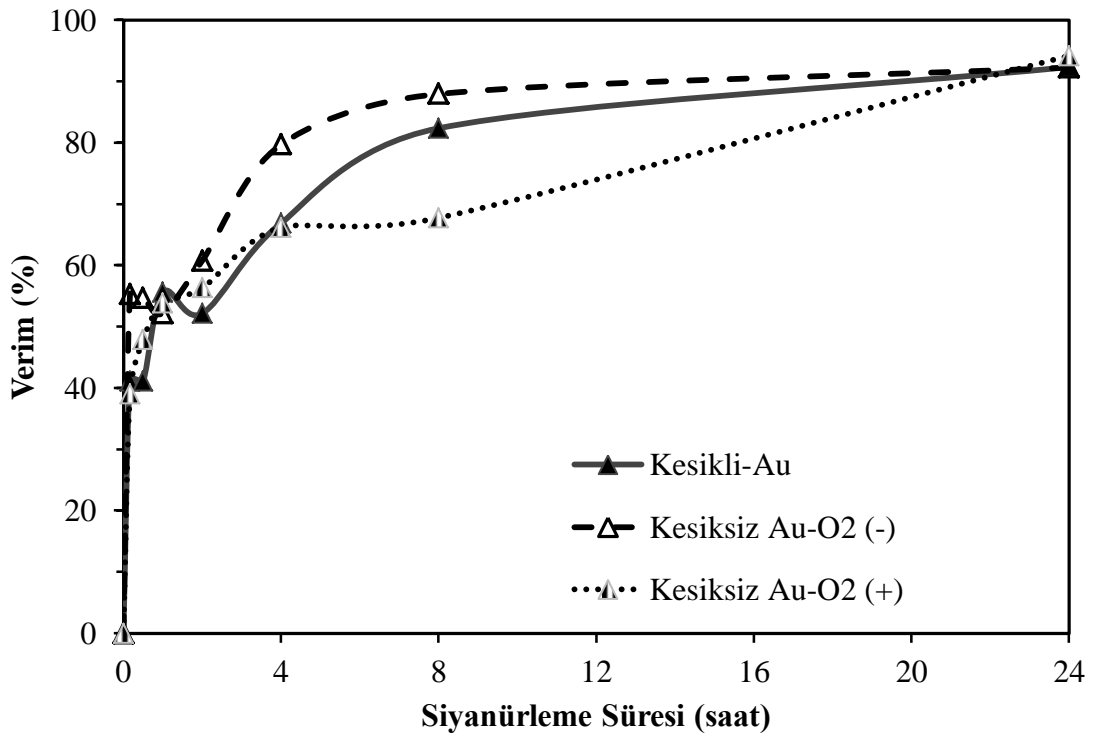
Altın (85) tiyosülfatlı ortam içerisinde yavaş bir şekilde çözünmekte olup, çözünme hızı çözeltinin tiyosülfat konsantrasyonu, çözünen oksijen, proses sıcaklığından etkilenir (Aylmore ve Muir, 2001; Jeffrey, 2001; Navarro vd., 2002; Jeffrey ve Anderson, 2003; Hilson ve Monhemius, 2006; Kononova vd., 2007; Syed, 2012–2016; Anderson, 2016). Gümüşün (86) çözünmesinde de ana parametreler pH ve tiyosülfat iyonu konsantrasyonudur. Sülfid iyonlarının varlığında, sülfidin, sülfata oksidasyonu ve bunun yanı sıra tetratiyonat, tiyosülfata dönüşmektedir (Kononova vd., 2007; Syed, 2016) ve aşağıdaki gibi tepkime verebilir (Aylmore ve Muir, 2001; Ayata ve Yıldırım, 2001).



3.4. CaO ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi

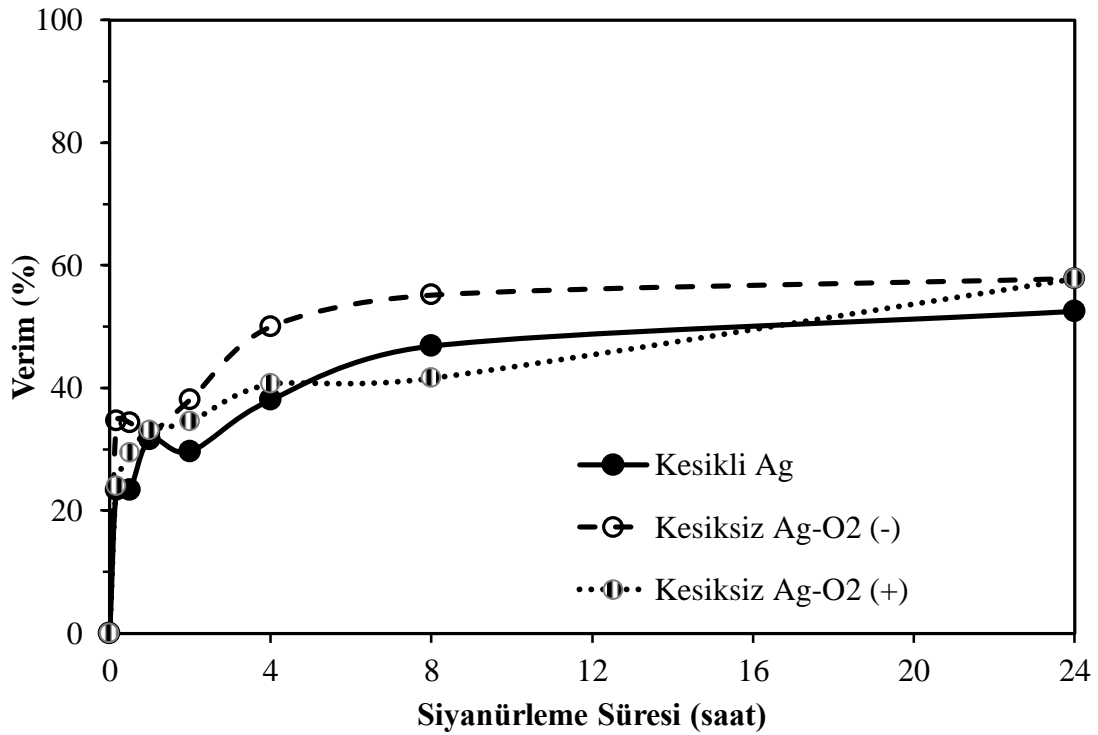
3.4.1. CaO ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri

Kireç ile alkali ön işlem uygulaması 40 kg/L CaO konsantrasyonunda 80°C'de 8 saatte gerçekleştirilmiştir. Ön işlem sonrası pülpe, katı sıvı ayrımı uygulanmış kurutulup, tekrar hazırlanan pülp, 60°C sıcakta, 0,5 g/L NaCN konsantrasyonunda siyanürleme işlemine tabi tutulmuştur. Benzer olarak, aynı alkali ve siyanürleme konsantrasyonlarında, aynı süre ve sıcaklıklarda eş zamanlı olarak uygulanan alkali siyanürleme işlemi yapılmıştır. Her iki işlemde elde edilen kazanım verimleri hemen hemen aynı olup %92–94 Au (Şekil 66) ve %52–58 Ag'dür (Şekil 67).



Şekil 66. Deneilerin sürekliliğine göre % Au verimi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 60°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)

Siyanürleme işleminde ortama oksijen verilir verilmemesi de denenmiş ve verimi değiştirmedeği gözlenmiştir. Siyanürleme işleminin gerçekleşebilmesi için gereken en önemli etkenlerden biri ortamda oksijen bulunmasıdır. Oksijensiz gerçekleşen deneyin, esas olarak karıştırmadan kaynaklanan hava çekiminin yeterli olduğu görülmektedir. Eş zamanlı ve kesikli siyanürleme deneylerinin sonuçlarının benzer olması nedeniyle uygulanan diğer deneylerin eş zamanlı olmasına karar verilmiştir.



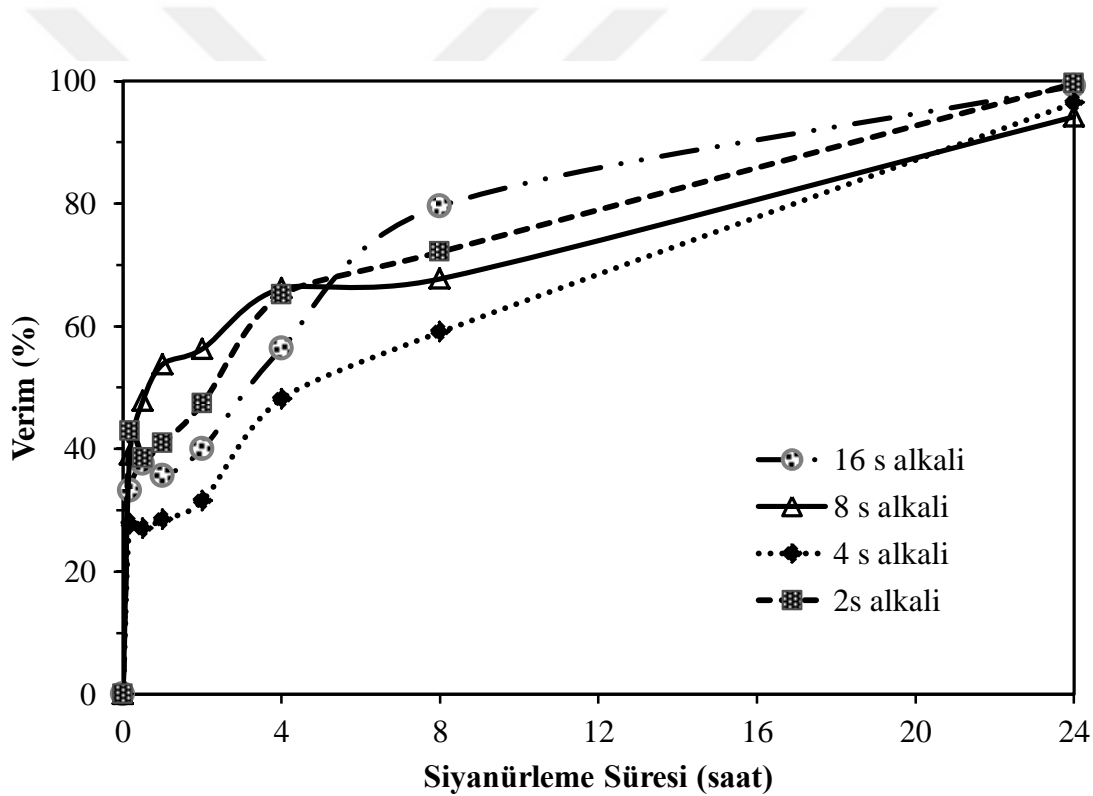
Şekil 67. Deneilerin sürekliliğine göre % Ag verimi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 60°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)

Sonuçlar incelendiğinde, genel eğilimin gerek Au gerekse de Ag açısından alkali işlem süresine paralel olarak siyanürleme verimlerinde bir artışın meydana gelmesidir (Şekil 68 ve 69).

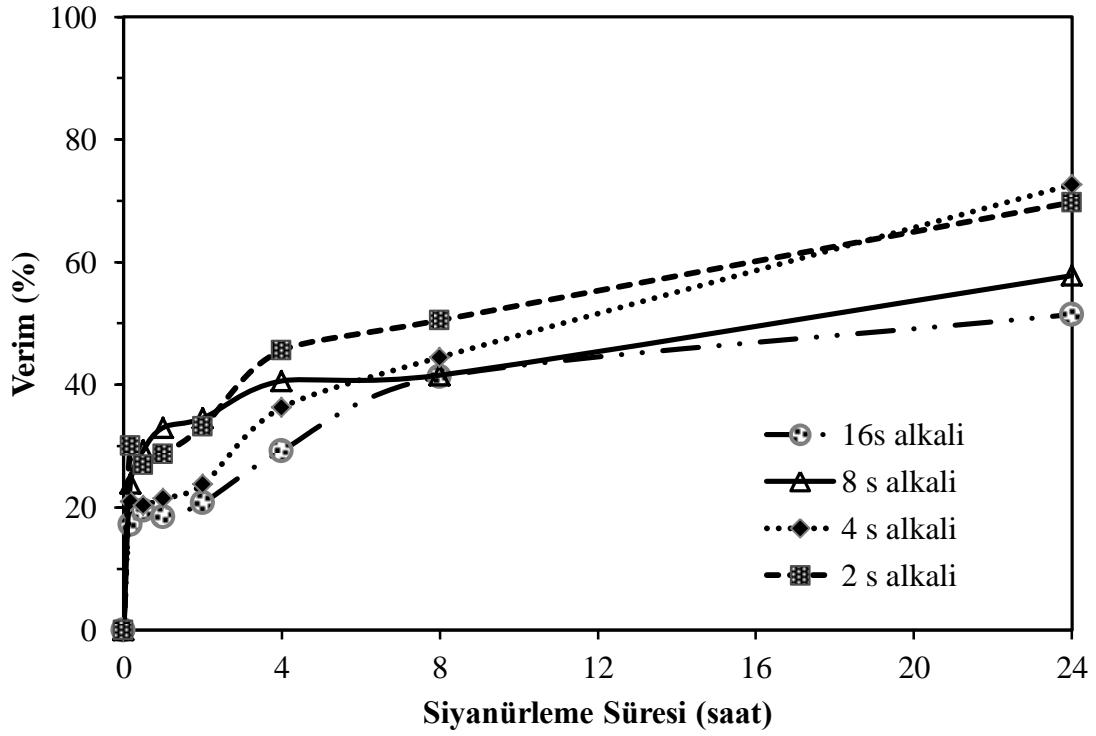
Alkali süresinin 2 saat olduğu deneyde, siyanürleme uygulamasında, ilk 10 dakikada Ag %30 civarında kazanılırken, daha sonra az da olsa düşmüş ve 1 saatten sonra 24 saate kadar %69'a kadar yükselmiştir. Altın da benzer şekilde bir eğilim izleyerek ilk 10 dakika da %42'ye kadar yükselmiş ve 0,5–1 saatlerde çok az bir düşüşten sonra 24 saatte %99 a kadar yükselmiştir. 4 saatlik alkali ön işlemlili siyanürleme uygulamasında, %Au/Ag

verimleri ilk 30 dakikada %27 ve 20 civarında iken 24 saatin sonunda ise %96 ve 72'ye kadar ulaşmıştır. 8 saatlik uygulama da ise, 10 dk.'da Au/Ag % verimleri, %39 ve 23 civarında iken 24 saatin sonunda kadar yükselmeye devam ederek %94–57 olmuştur. 16 saatte de özellikle 8 saatlik alkali işlem sonrası siyanürlemeye benzer bir şekilde bir yükselme eğilimi görülmekte olup Au için ilk bir saatte %33–37 arasında bir kazanım gerçekleşmiş, 24 saatin sonunda ise %99'a kadar ulaşmıştır. Ag'de ilk 10 dakika da %17 iken, 24 saatin sonunda bu değer %51'e varmıştır. Gümüş için en yüksek alkali süresi 4 saat olarak bulunmuştur (%70 Ag).

Genel olarak alkali süresi ile kazanım verimleri olumlu yönde etkilenerek kazanım verimleri %96–99 Au ve %51–72 Ag olarak gerçekleşmiştir.

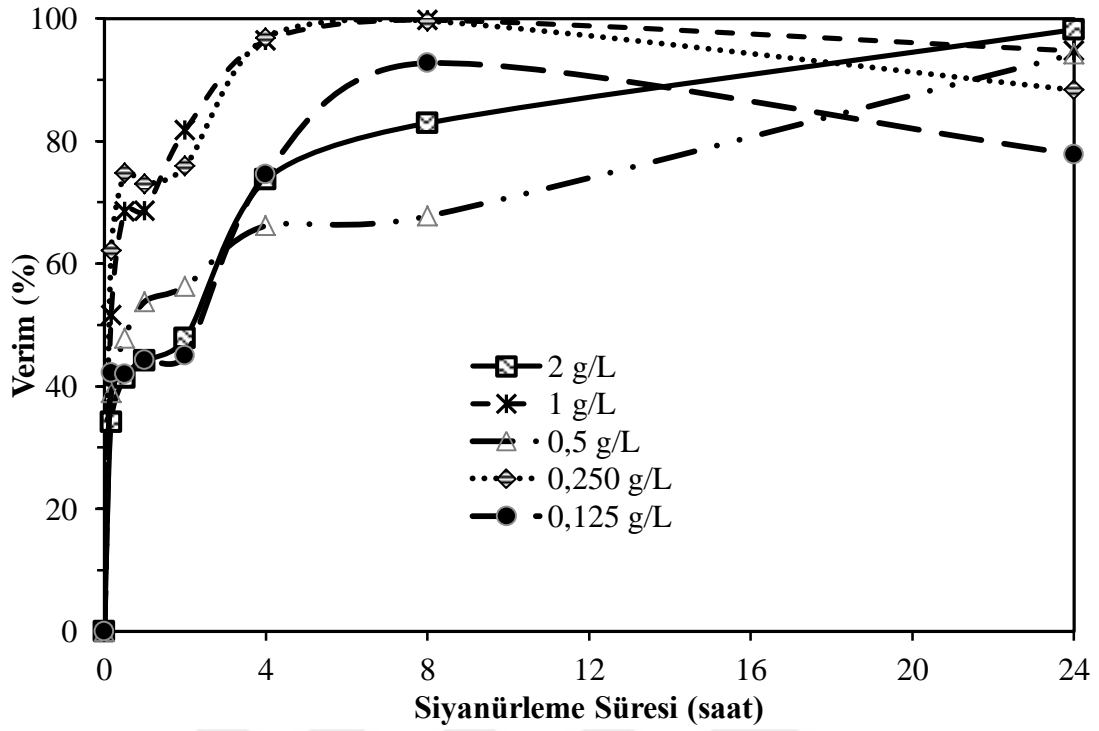


Şekil 68. Alkali süresinin % Au verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 80°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)

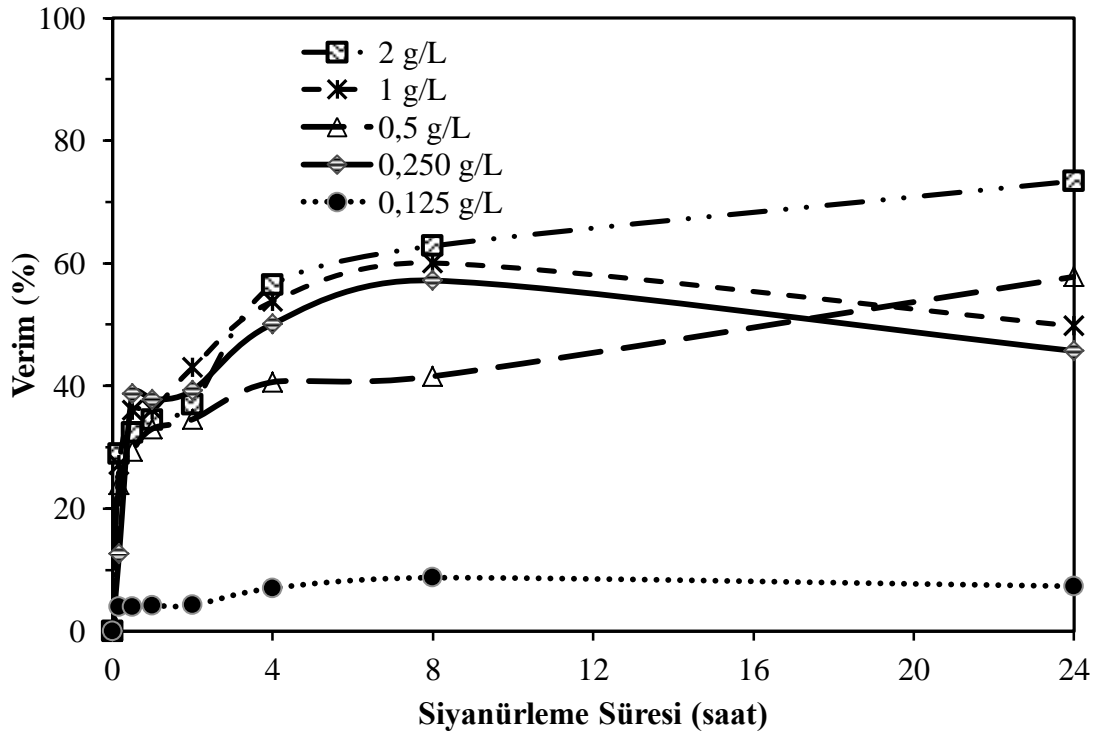


Şekil 69. Alkali süresinin % Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 80°C, %33 katı, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)

Siyanür konsantrasyonunun Au/Ag kazanımlarına etkisi araştırmak amacıyla 5 farklı deney gerçekleştirilmiş olup 0,125 g/L NaCN konsantrasyonunda; Au/Ag % kazanım verimlerinin en düşük seviyede kaldığı gözlenmiştir (%77 Au ve %7 Ag). 0,250 g/L NaCN konsantrasyonu, 0,125 g/L konsantrasyonunda olduğu gibi verimler biraz daha yükselmiş ve %88 Au, %45 Ag kazanım verimlerine ulaşmıştır. 0,500 g/L siyanür konsantrasyonunda ise, %39'dan %94'e kadar ulaşmış Au ve %23'ten %57'ye ulaşmış Ag kazanımları gerçekleşmiştir. 1 g/L siyanür konsantrasyonunda 8 saatte %99 Au ve %60 Ag'ye ulaşılmış fakat 24 saatin sonunda ise, nihai kazanım verimleri %94 Au ile %49 Ag olmuştur. 2 g/L konsantrasyonda ise %34 Au'dan ve %28 Ag'den 24 saatin sonunda %98 Au'ya ve %73 Ag verimlerine kadar yükselmiştir. Sonuçta altın açısından hemen hemen benzer sonuçlar elde edilirken gümüş açısından 2 g/L NaCN konsantrasyonunda ise Ag verimi %73'e kadar yükselmiştir. En düşük kazanım verimi ise 0,125 g/L NaCN konsantrasyonunda belirlenmiştir. (Şekil 70 ve 71). Ancak bu düşük konsantrasyonda dahi altın verimlerinde %77'ye kadar ulaşırken, gümüşün %7-8 verimlerde kalmasının sebebinin, altının gümüşten daha hızlı siyanürle çözünebilir olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

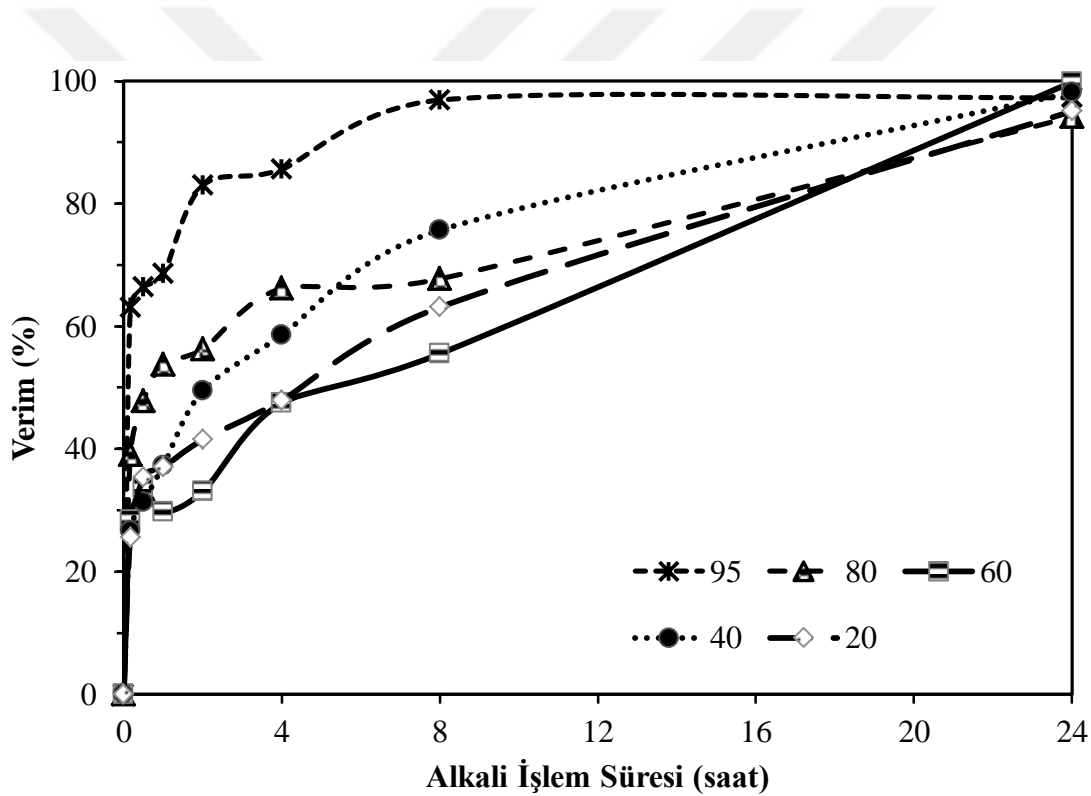


Şekil 70. Siyanürlemenin % Au verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, %33 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 0,5 g/L NaCN)



Şekil 71. Siyanürlemenin % Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, %33 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 0,5 g/L NaCN)

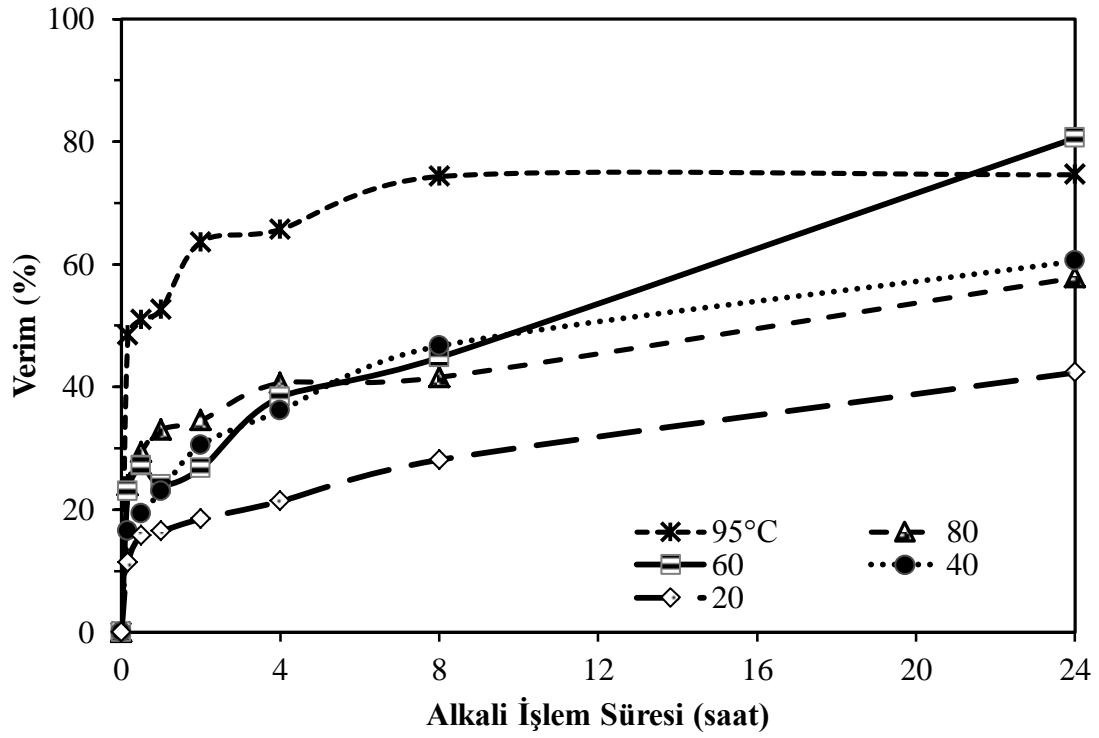
Alkali deneylerinde sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla yapılmış deneylerde, 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen alkali ön işlemlili siyanürleme işleminde altın %95 e çıkmıştır. 40°C sıcaklıktaki uygulama sonucunda ise; verim benzer şekilde yüksek değerlerde (%98) kalmıştır. 60°C sıcaklıkta ilk 2 saatte verimlerin çok düşük olduğu ve bu alkali sıcaklıkları içerisinde 8 saatte en düşük verimlerde olduğu 24 saatin sonundaki nihai verimlerde ise diğer alkali sıcaklıklardaki gibi bu yüksek verimler olan %98'e kadar yükselmiştir. Benzer olarak 95°C sıcaklıkta da, ilk yarım saatte da altın için %63–66 arasında ve 24 saatin sonunda %97'ye kadar çıkmıştır. Sonuç olarak; altın kazanımlarında çok fazla bir farklılık olmamakla beraber özellikle 95°C sıcaklıkta 8 saatte bu yüksek verimlere ulaşılabildiği sonucuna varılmaktadır (şekil 72).



şekil 72. Alkali sıcaklığının % Au verimine etkisi (Alkali n işlem şartları: %33 katı, 40kg/t CaO, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 0,5 g/L NaCN, 60°C)

Alkali sıcaklığın siyanürleme sonrası Ag verimlerine etkisini araştırıldığında ise; 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen alkali ön işlemlili siyanürleme işleminde gümüş %42'ye kadar ulaşırmıştır. 40°C sıcaklıktaki uygulama sonucunda ise; verimlerde yükselme gözlemlenmiştir. 60°C sıcaklıkta gümüş ilk bir saat içerisinde %24–27 arasında değişkenlik gösterip, 24 saatin sonunda %80'e kadar ulaştığı belirlenmiştir. 80°C sıcaklıkta

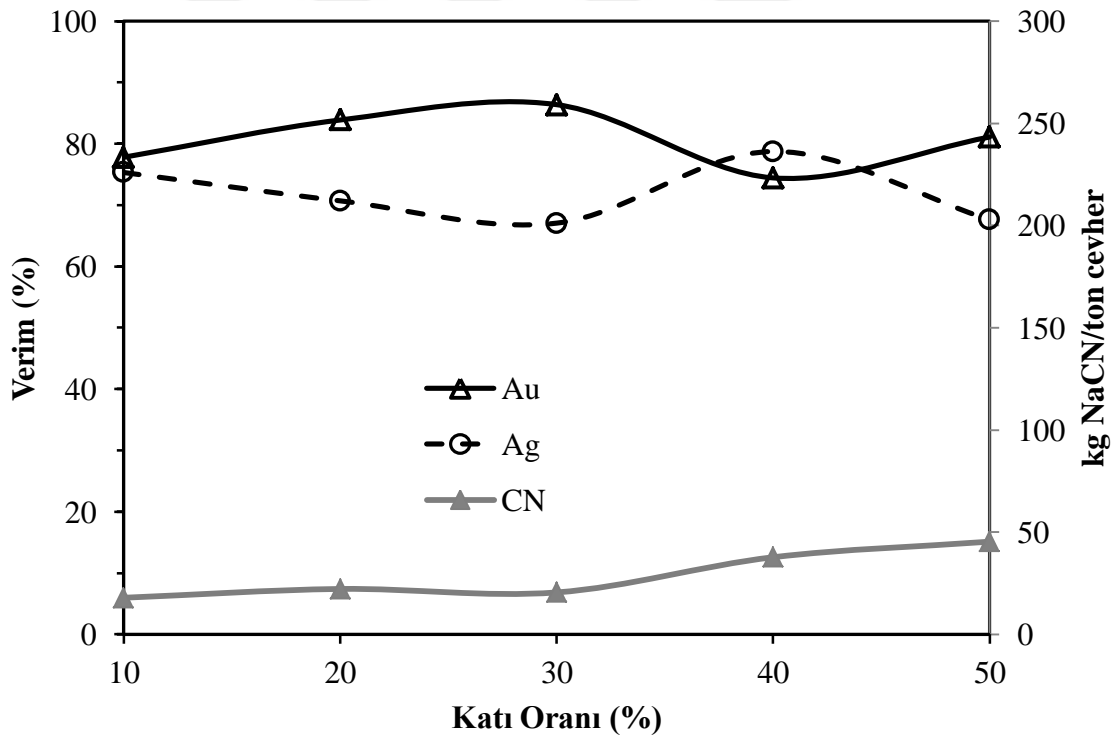
Ag verimlerinde düşüşler gözlenirken, 95°C sıcaklıkta da, ilk yarım saatte %48–51 arasında ve 24 saatin sonunda da %74 Ag verimlerine ulaşılmıştır. Sonuçta, gümüş verimlerinde alkali CaO etkisinin önemli bir etken olduğu, %42–80 arasında değişkenlik gösterdiği, en düşük verimin 20°C’de ve en yüksek veriminin de 60°C sıcaklıkta gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır (Şekil 73).



Şekil 73. Alkali sıcaklığının % Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %33 katı, 40kg/t CaO, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 0,5 g/L NaCN, 60°C)

3.4.2. CaO ile Alkali Ön Bozundurma'nın Sürekli Testleri

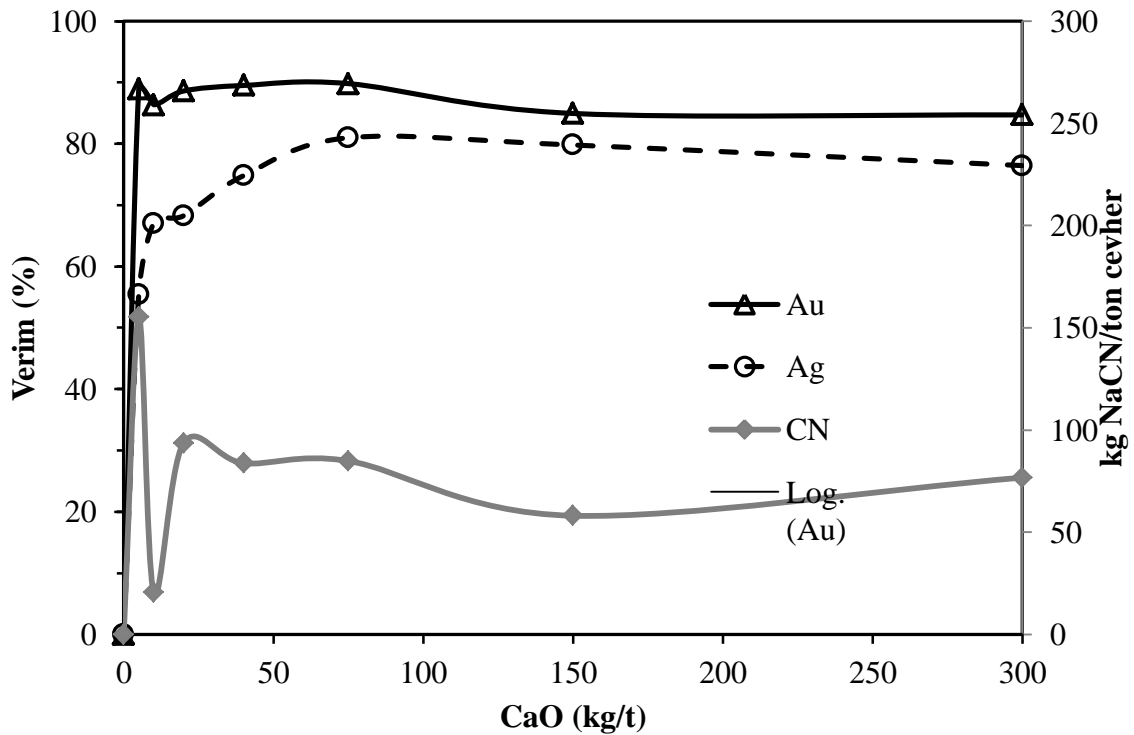
Bu deney testleri; alkali ortamın ardından siyanürleme işleminin gerçekleştiği prosesleri içermektedir. Siyanürleme işlemi öncesi uygulanan kireç deneylerinde katı oranlarının Au/Ag verimine etkisi verilmektedir (Şekil 74). Tüm grafik incelendiğinde ise; katı oranının alkali ön işlem olarak uygulanan kireç deneyleri sonrasında siyanürlenmesinde önemli bir parametre olmadığı görülmektedir. Au için %30 katı oranında en yüksek (%80) verim elde edilirken, aynı katı oranında Ag tam tersi düşük (%68) verimlerde kazanılmaktadır. Katı oranının değişimi ile Au ve Ag kazanım verimlerinin genel olarak birbirinin tersine değiştiği anlaşılmaktadır. Katı oranı arttıkça siyanür tüketiminin de arttığı belirlenmiş ve %50 katı oranında en yüksek (≈ 50 kg NaCN/ton cevher) tüketim gerçekleşmiştir.



Şekil 74. % Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

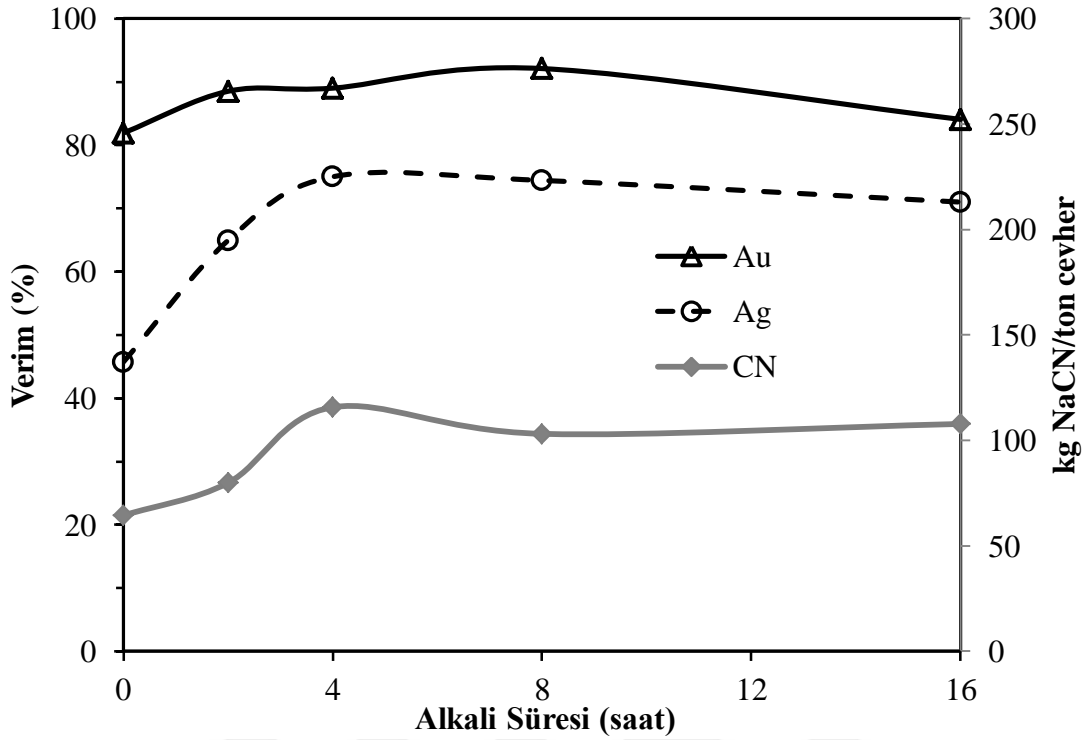
Kireç miktarının çalışıldığı deneyler; miktarının arttıkça Au/Ag verimleri önce artmakta daha sonra sabitlenmektedir. Kireç miktarının 5 kg/t uygulandığı siyanürleme işleminde Au %88 ve Ag %55 civarında kazanılmıştır. Au kazanım verimleri 5–75 kg/t

arasında %89–90 iken 150–300 kg/t kireç uygulaması sonrasındaki siyanürleme işlemlerinde ise %84'e düşmektedir (Şekil 75). Gümüş için ise 40 kg/t a kadar %55'den %75'e yükselmiş, 75 kg/t'da %80'e ulaşmış ve daha sonra da 300 kg/t a kadar %76'ya kadar düşmüştür. Düşük kireç miktarında siyanür tüketiminin çok yüksek (155 kg NaCN/ton cevher) olduğu, 10 kg/ton da ise en düşük (20 kg NaCN/ton cevher) siyanür tüketiminin gerçekleştiği gözlenmiştir. Diğer kireç uygulamalarında ise, 58–93 kg NaCN/ton cevher arasında değişmiştir.



Şekil 75. Kireç miktarının % Au–Ag verimine etkisi (%10 katı oranı, Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

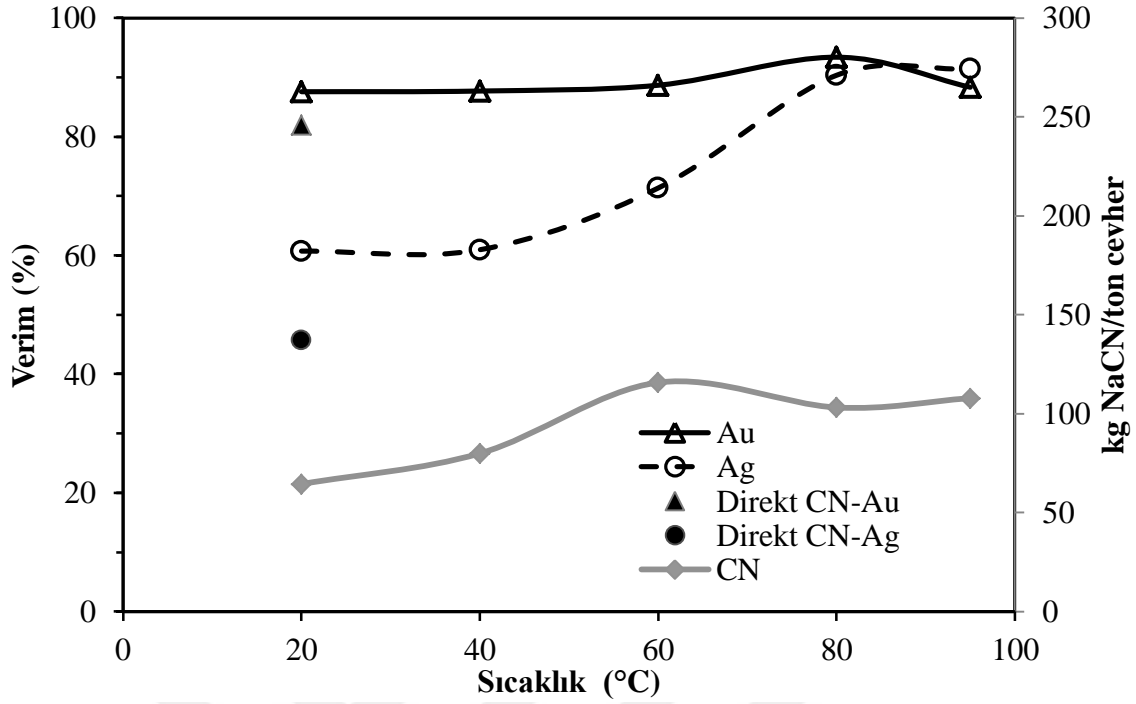
Alkali ön işlem uygulama süresi araştırmalarında, alkali süresi 8 saate kadar Au ve Ag verimleri artmaktadır, 8 saatten sonra az miktarda düşme meydana gelmiştir. Alkali süresi artması ile siyanürleme işleminin altın verimleri %81–91 arasında değişirken, gümüş kazanım verimleri ise %45–75 arasında değişmektedir. Özellikle siyanürleme prosesi sonrası Ag verimlerinin 4 saatlik alkali uygulamada ve sonrasında önemli artışlarının olduğu ve Au veriminin de özellikle 8 saat uygulamasında en yüksek kazanım verimlerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 76). Alkali süresinin 4 saatte uygulandığı işlemlerin siyanürleme uygulamasında NaCN tüketimi (115 kg NaCN/ton cevher) nispeten artmıştır.



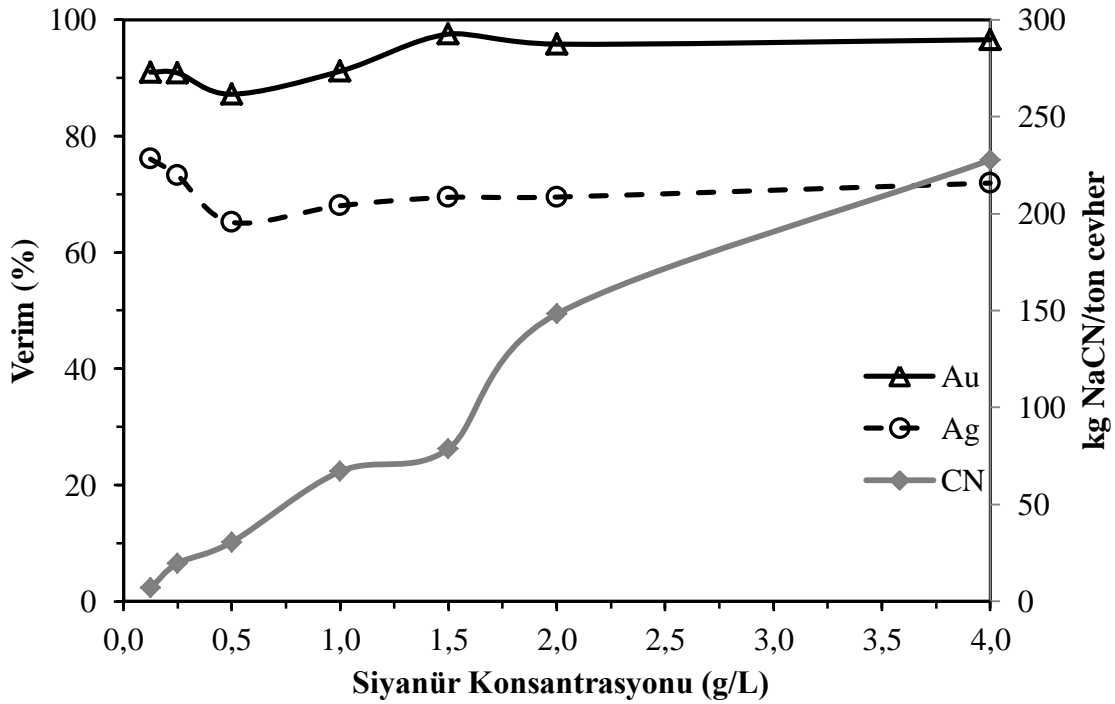
Şekil 76. Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Alkali sıcaklığının incelemelerinde (Şekil 77), sıcaklığın artışı ile Au verimleri çok değişmemekle beraber (%87–93) en yüksek verim 80°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Ag için 40°C'den sonra artmaya başlamış olan verimler %60–91 arasında değişmekte olup en yüksek verim 95°C'de gerçekleşmiştir. Yüksek alkali sıcaklıkların yüksek kazanım verimlerine sebep olması nedeniyle alkali sıcaklık parametresinin önem taşıdığını göstermektedir. Direkt siyanürleme incelemeleri ile kıyaslandığında ise; gerek altın gerekse gümüş verimlerinde alkali ortam ve sıcaklığının önemli bir parametre olduğu sonucuna varılabilmektedir. Siyanür tüketimi 64–115 kg NaCN/ton cevher arasında değişmekte olup, en yüksek tüketimin ise 60°C sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Alkali ön işlem sonrasında uygulanan siyanürlemede siyanür konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde (Şekil 78); Au'nun %87–97 ve Ag'ün %65–76 arasında verimlere sahip olduğu görülmüştür. Siyanür konsantrasyonu 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda Au kazanım verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Ortamda olması gereken siyanür konsantrasyonu arttıkça siyanür tüketim miktarı da doğal olarak artmaktadır.

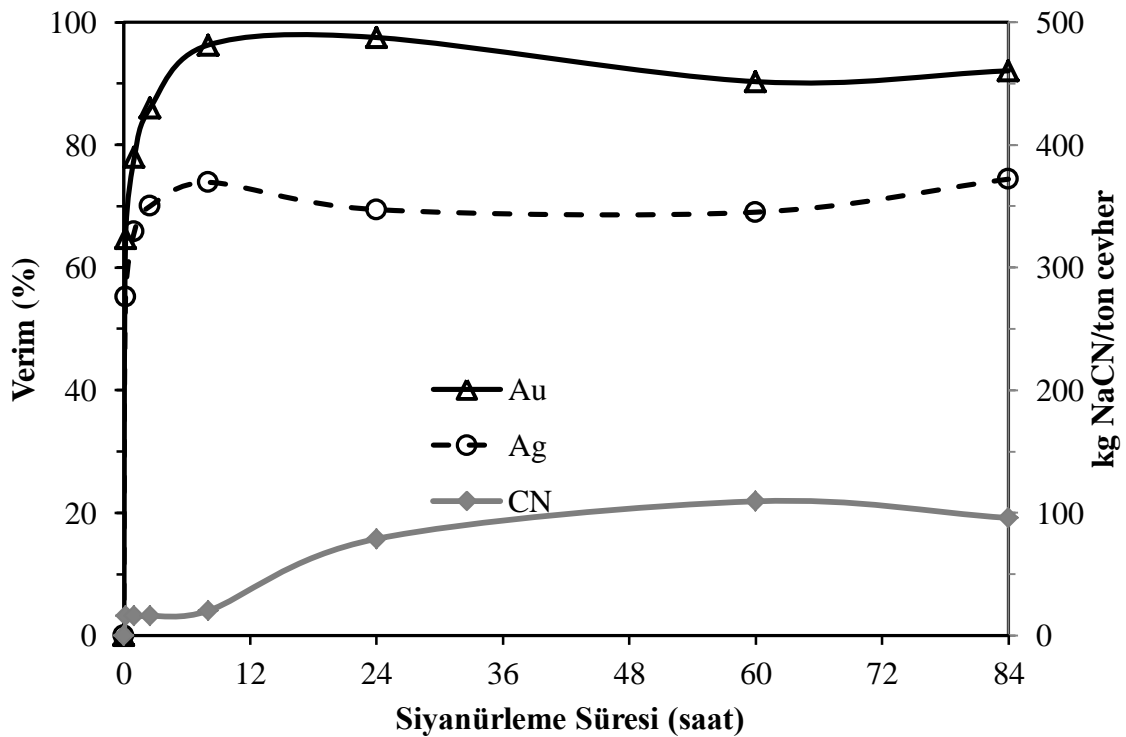


Şekil 77. Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au-Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 40kg/t CaO; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)



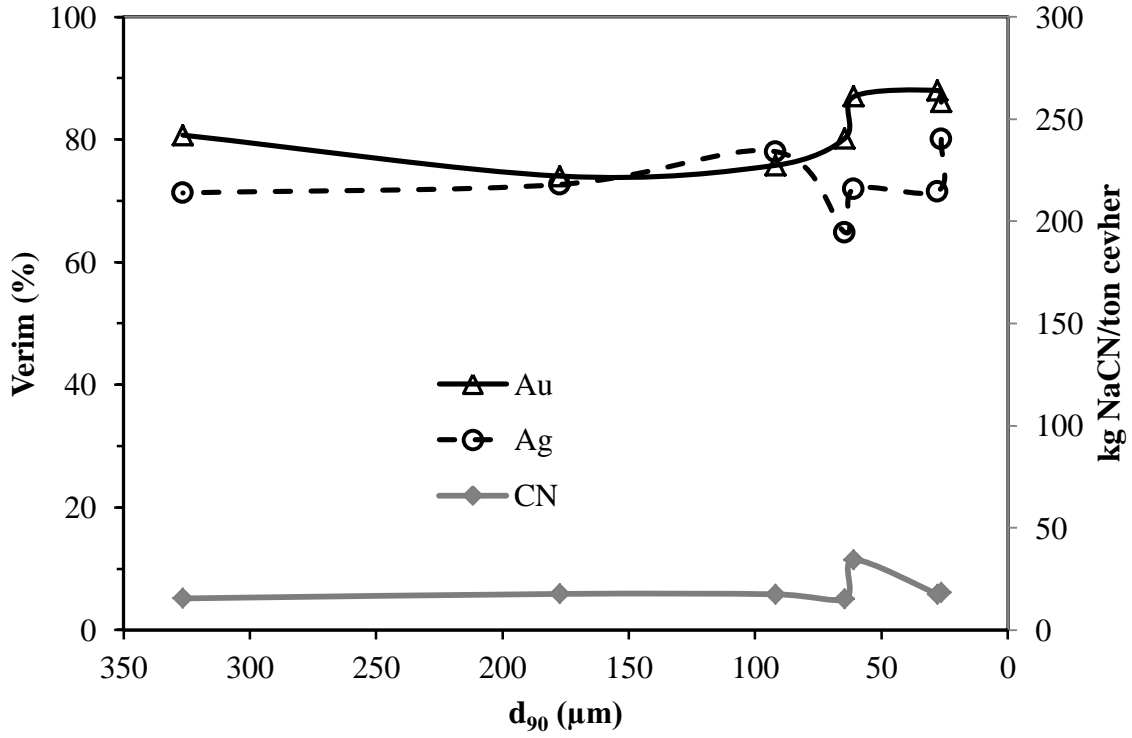
Şekil 78. Alkali işlem sonrası siyanür miktarının % Au-Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)

Siyanürleme süresinin etkisi araştırıldığında (Şekil 79); 12 saate kadar kazanım verimlerinin hızla arttığı, daha sonrasında ise birbirine yakın verimlerde kaldığı görülmektedir. Au/Ag kazanım verimleri %64–97 arasında Au ve %55–74 arasında değişen verimler elde edilmiştir. En yüksek verimler ise; Au için 24 saatte, Ag için ise 84 saatte tespit edilmiştir. Ancak 24 saatten sonra süre artsa da özellikle Au verimi düşmektedir. Bu süre Ag için daha önce gerçekleşse bile 84 saatte de ulaşılabilmiştir. Siyanür tüketimi 15–109 kg NaCN/ton cevher aralığında değişmekte olup, 8 saatten sonra arttığı ancak 60 saatten sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 79. Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C)

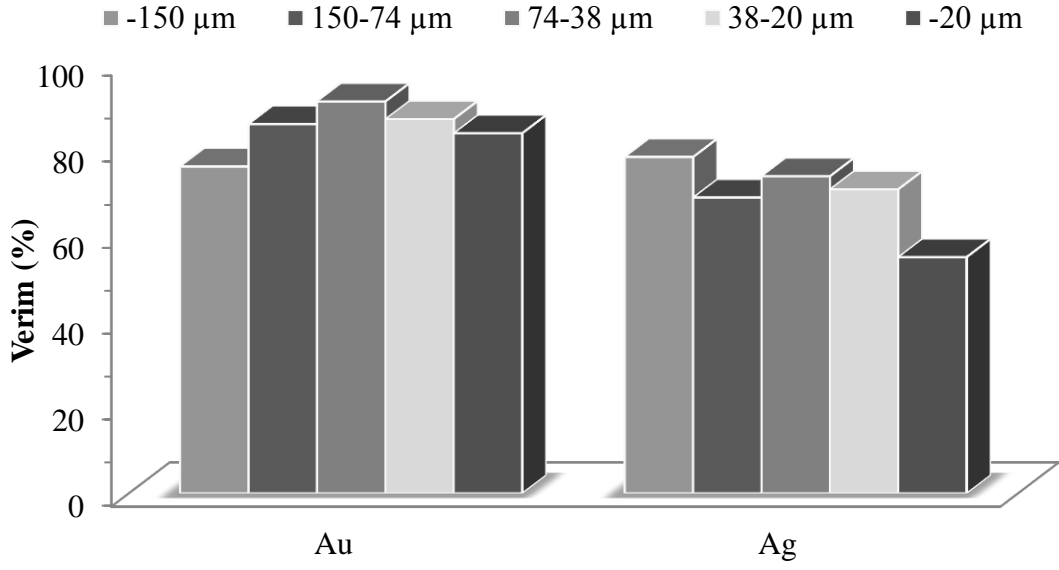
Farklı boyutlarda öğütülmüş cevherden elde edilen verimler %64–80 arasında Ag ve %74–87 arasında Au'dur. Şekil 80'de görüldüğü üzere gümüş verimleri 30 dakikalık öğütmede ($d_{90}= 26 \mu\text{m}$) en yüksek verime ulaşmıştır. Au verimi 5 dakikalık öğütmeden ($d_{90}= 64 \mu\text{m}$) sonra daha da artmıştır. 7 dakikalık öğütmede ($d_{90}= 60 \mu\text{m}$) ise, siyanür tüketimi diğer öğütmelere oranla nispeten artarken, Au kazanım veriminin bu öğütmede arttığı, fakat Ag veriminin tersine bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir.



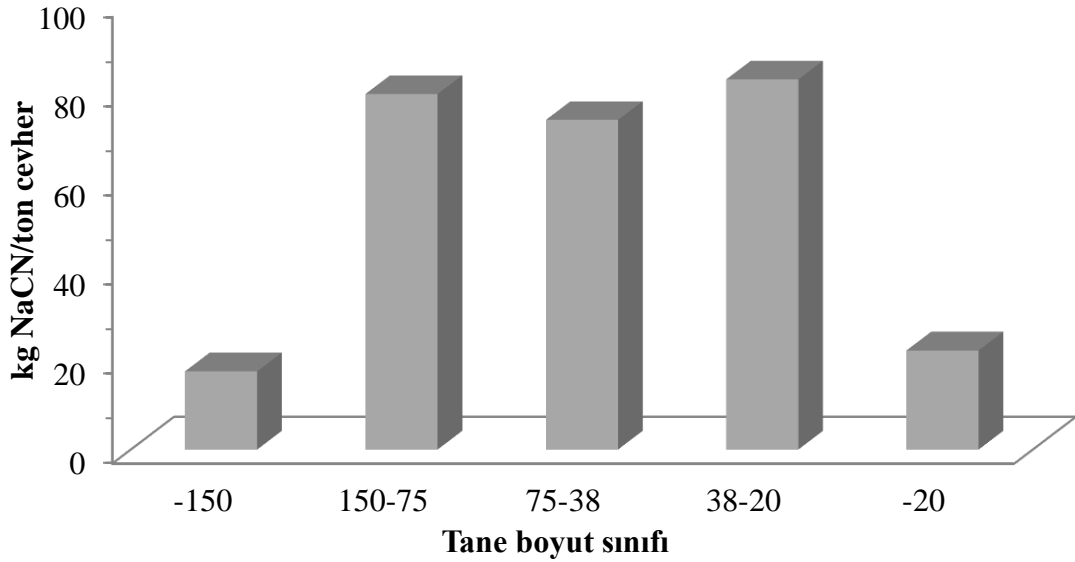
Şekil 80. CaO ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Farklı tane boyutu sınıflarına yapılan çalışma sonuçlarına göre (Şekil 81); altın ve gümüş fraksiyonel olarak farklılık göstermekte olup Au verimleri %75–90 arasında ve Ag verimleri %54–78 arasında değişmektedir. Altın – 20 µm boyutunda kazanılabilirken, gümüş bu fraksiyonda daha az kazanılabilmektedir. – 150 µm boyutunda da aynı durumun tersi gümüş kazanımı daha yüksek iken altın daha az kazanılmıştır. Her iki metal içinde 74–38 µm fraksiyonunda verimler yüksek seviyede kazanılabilmektedir.

Şekil 82’de tüm öğütme fraksiyonlarına göre siyanür tüketimleri de incelenmiştir. En yüksek siyanür tüketimi olan 150–75 µm, 75–38 µm ve 38–20 µm tane boyutunda yaklaşık olarak 75–80 kg NaCN/ton cevher tüketim gerçekleşmiştir.



Şekil 81. -150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)



Şekil 82. Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 40kg/t CaO, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

3.4.3. CaO ile Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu

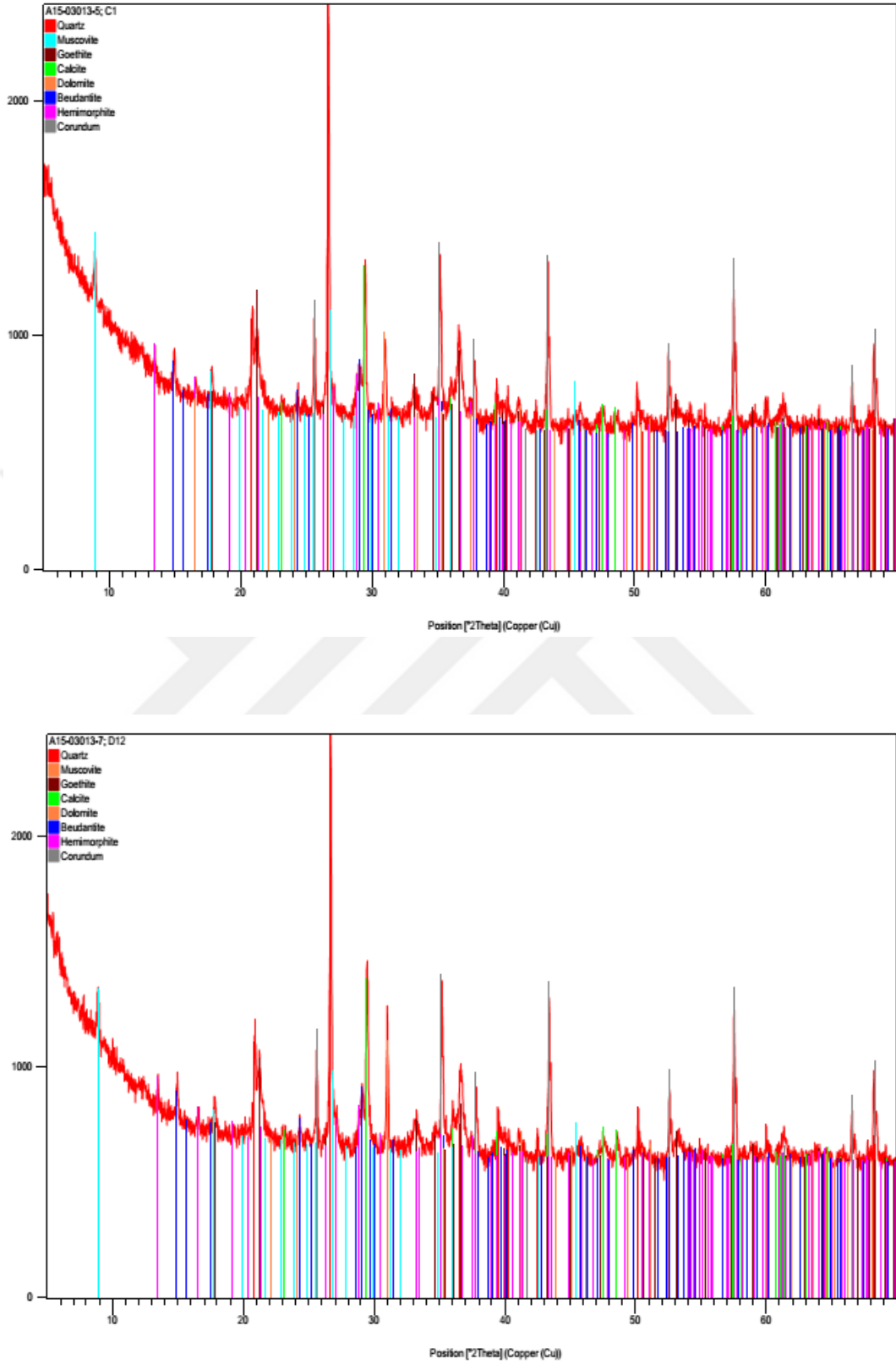
Cevher numunesi üzerine uygulanan alkali işleme tabi tutulmuş üründen ve daha sonra gerçekleştirilmiş siyanürleme atığından yapılan XRD difraktogramları Şekil 83' de ve Rietveld yöntemi ile belirlenen XRD incelemesi sonrasında mineral fazları ve % miktarlarının değişimleri de Tablo 39'da verilmektedir. Bu inceleme sonucunda elde edilen verilere göre; ana cevher numunesi ile kıyaslandığında CaO alkali ön işlemi sonrasında, cevher minerallerinden götitin %24,3'den %23,8'e ve siyanürleme sonucunda %22,9'a düşmüştür.

Beudantitin de benzer olarak önce %2,5'e düşmüş daha sonra ise %3,0'a yükselmiştir. Hemimorfitin %2,9'dan önce %3,7'ye daha sonra da %4,0'e yükselmektedir. Smitsonit (%1,2) ise ön işlemler sonrası bulunamamıştır.

Gang minerallerinde ise; kuvars %17,7'den %19,5 ve siyanürleme sonrasında ise %20,2'ye yükselmiştir. Muskovit %5,5'den önce %6,3'e yükselmiş ve daha sonrasında ise %4,9'a düşmüştür. Kaolinit minerali (%2,8) de tıpkı smitsonit gibi alkali işlem sonrasında bulunamamıştır. Kalsit mineralinde (%8,0) ise; önemli artışlar ile alkali ön işlemden sonra %13,6'ya ve siyanürleme sonrasında da 19,8'e kadar yükselmiştir. Dolomitte (%5,5) kalsit ile benzer olarak önce alkali işlemde (%9,4) daha sonra da siyanürleme (%12,0) de yüzde miktarları artmıştır. Amorf fazın miktarı %28,4'ten %21,2'ye düşerken, siyanürleme sonrasında bu değer %13,2'ye kadar düştüğü de önemli bir ayrıntıdır.

Amorf faz açısından daha öncede belirtilmiş olduğu gibi XRD analizinde belirlenmeyen mineraller olarak tanımlanırken bu minerallerden bir kısmının alkali işlem ve siyanür işlemi sonrası hemimorfit, kalsit, dolomit mineralleri gibi yüzde miktarlarının arttığı mineraller olduğu gibi yine azalan minerallerde bulunduğu görülmektedir.

Miktarsal olarak azalan bu minerallerin alkali ve siyanürleme ile bozunmuş olduğu ve % Au/Ag verimlerinin de bu ve diğer minerallerdeki değişikliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 83. CaO sonrası (a) ve CaO + CN* sürekli liç sonrası (b) XRD analizi

Tablo 39. İşlenmemiş cevher ile bu cevhere CaO ve siyanür liçi uygulaması sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimlerinin karşılaştırılması (CaO + CN*; sürekli liç)

Mineral	Cevher	CaO liçi	CaO + CN*
	% Miktar		
Götüt	24,3	23,8	22,9
Beudantit	3,7	2,5	3,0
Hemimorfit	2,9	3,7	4,0
Smitsonit	1,2	–	–
Kuvars	17,7	19,5	20,2
Muskovit	5,5	6,3	4,9
Kaolinit	2,8	–	–
Kalsit	8,0	13,6	19,8
Dolomit	5,5	9,4	12,0
Amorf	28,4	21,2	13,2
Toplam	100,0	100,0	100,0

CaO liçi sonrasında elde edilmiş ürüne, bu ürün üzerine gerçekleştirilen siyanürleme işlemine ve sürekli testlerle gerçekleştirilmiş alkali sıcak kireç ardından uygulanan siyanürleme (sürekli liç) atığına uygulanan kimyasal analiz sonuçlarına göre; alkali işlem sonrasında altın 6,97 gr/t ve gümüş aynı kalarak 176 gr/t olarak okunmuştur. Siyanürleme sonucundaki analizde ise; 1,03 gr/t Au ve 66 gr/t Ag içerdiği belirlenmiştir. CaO liçinin ardından eş zamanlı siyanürleme sonrası atığın kimyasal analizinde ise; 0,89 gr/t Au ve 64 gr/t Ag içerdiği belirlenmiştir (Tablo 40). Çinko açısından bakıldığında alkali işlemde itibaren (%4,58) siyanürleme sonrasına (%4,56) kadar düşmektedir. Burada önemli bir sonuç olarak direkt sıcak kireç ardından gerçekleştirilen siyanür işleminde çinko (%4,30) biraz daha fazla azalmıştır. Bu durum XRD analizinde de hemimorfitin azalması ve smitsonit bulunmaması ve bu düşen % miktarlar yerine kuvars ve kalsitin artması ile açıklanabilirken, kimyasal analiz tablosunda da SiO₂ ve CaO artışları ile de uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Cevherdeki miktarı %1,60 olan arseniğin de aynı şekilde alkali işlem (%1,42), ardından gerçekleşen siyanürleme (%1,40) veya alkali+siyanürlemenin (%1,32) gerçekleştiği sıcak sürekli liç testinin sonucunda da azalmalarla eş değer olarak XRD analizinde de kurşun arsenik içerikli beudantitin azalmasının bir kanıtıdır. Bununla beraber, cevherde en yüksek içerik olan Fe₂O₃'ün %34,77 olarak bulunmasına rağmen, alkali işlemle %33,14'e düşmesine ek olarak, siyanürlemede ve eş zamanlı siyanürleme işleminde de %33,14 ve %30,86'ya kadar düşmesi, XRD analizinde götüt, beudantit gibi demir oksit/oksihidroksit minerallerinin azalması ile de paralel sonuçlar vermiştir. Al₂O₃

bileşiminin %4,07'den, kesikli ve sürekli siyanürleme işleminde sırasıyla %3,80–3,66 olarak azaldığı bu durumda XRD analizinde muskovit kaolinit minerallerinin siyanürleme sonucundaki azalmaları ile benzer sonuçlar vermiştir (Tablo 39, Şekil 83).

Tablo 40. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan CaO ön işlemleri ve ardından gerçekleştirilen kesikli ve sürekli siyanürlemenin kimyasal bileşimlerindeki değişimler (CaO + CN*; sürekli liç)

Tanımı	Cevher	CaO sonrası	CaO+CN	CaO+CN*
Miktar (%)	100,00	104,96	105,49	102,21
Bileşik/Element		%		
SiO₂	22,80	21,64	21,64	21,36
Al₂O₃	4,07	3,80	3,80	3,66
Fe₂O₃	34,77	33,14	33,00	30,86
CaO	5,79	8,55	8,99	9,44
MgO	1,32	1,03	1,10	1,03
K₂O	0,77	0,72	0,72	0,72
MnO	1,35	1,27	1,27	1,20
TiO₂	0,14	0,15	0,15	0,15
P₂O₅	0,05	0,05	0,05	0,05
SO₃	0,18	1,45	0,90	1,13
V₂O₃	0,011	0,01	0,01	0,01
Pb	2,59	2,75	2,75	2,58
Zn	4,78	4,58	4,56	4,30
As	1,60	1,42	1,40	1,32
Top. S.	0,54	0,48	0,35	0,40
		gr/ton		
Au	8,6	6,97	1,03	0,89
Ag	176	176	66	64
Cu	130	138	125	117
Sb	500	490	460	450
Ba	300	171	157	155
Mo	60	52	46	43
Ni	90	280	250	240
Co	<10	9,7	8,5	9,7
Cr	80	420	460	380
Sr	80	59	59	59
Cd	39	364	334	321
Bi	<100	56	51	50
W	<100	5,3	4,7	5,3
P	200	22	21	21

Modal mineraloji analizi ile minerallerin cevher içerikleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; cevher; Au–Ag mineral grubu, arsenat–sülfat grubu, oksihidroksit grubu, FeZn kil grubu, karbonat grubu, silikat grubu, fillo silikat grubu, nadir toprak elementlerini içeren sekiz farklı gruba ayrılmıştır. Ana cevher numunesi ile alkali işlem sonrası siyanürleme işlemi gerçekleştirilen atık üzerine yapılan analizde, Au Ag içerikli mineraller olan elektrum, akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat arsenat/hidroksit mineralinin sonuçlarında, akantit ve elektruma rastlanmazken atıkta Ag içeren FePbZn sülfat arsenat/hidroksit mineralinin varlığından bahsedilebilir. Arsenat sülfat grubu minerallerinin cevher de %4,17 bulunurken, atıkta %3,9 olarak kalmakta ve minerallerin bozunarak diğer bir minerale dönüşmüş olduğu özellikle de PbFe arsenat mineralinin miktarı artmış bulunmaktadır. Oksihidroksit grubu mineral içeriği cevherde %45,84 olarak bulunurken, atıkta ise %36,21'e düşmektedir. Cevherde en yüksek miktarda bulunan mineral Fe oksihidroksit minerali olarak %31,89 iken, atıkta %19,18'e düşmüştür. FeAsCa hidroksit jeli cevherde %0,33 bulunurken, bozunma ve siyanürleme sonucunda atıkta %12,09 artış göstermektedir. FeMnZnPb oksihidroksit minerali de %3,67'den %1,26'ya, Fe oksit hidroksit kil karbonat minerali de %7,04'den, %3,38'e kadar düşmüş, cevherde %2,17 içeren FeZn oksihidroksit karbonat ise atıkta bulunmamıştır. Fe Zn kil mineral grubu cevherde %11,79 bulunurken, atıkta %30,05 içermekte olup, bu içeriği %28,5'ini FeZn kil minerali ve %1,5'ini de hemimorfit oluşturmuştur. Karbonat grubu % içeriği cevher için %12,98 iken, atıkta az bir miktar artarak %6,05 olmuş olup, bu mineral grubunda da en fazla bulunan mineral kalsittir ve cevherde %6,86 atıkta ise %2,9 ihtiva etmektedir. Dolomit/ankerit ise %3,00'den, %2,2'ye, düşük Zn içeren MnFe karbonat %1,04'den, %0,3'e, ZnFe karbonat ise %1,04' ten, %0,5'e düşmüştür. XRD ve kimyasal analizden sonuçlarından da yorumlanıldığı üzere, cevherde %0,65 ihtiva eden smitsonit minerali atıkta bulunmazken, serüzit ise %0,2'ye düşmüştür. XRD sonuçlarında amorf fazda bulunan minerallerden birinin de serüzit olabileceği düşünülmektedir. Cevher içerisinde bulunan ikinci büyük içerikli mineral kuvars minerali olup %18,20'den %21,81'e yükselmiş ve bu mineralin bulunduğu grup olan silikat grubu ise %21,73'den atıkta %22,17'ye yükselmiştir. Fillo silikat grubu mineralleri ise %2,49'dan %1,11'e düşmüş olup, bu gruba dâhil olan muskovit minerali %1,64'den %1,02'ye düşerken, XRD analizinde de benzer olarak düştüğü ifade edilmiştir (Tablo 41).

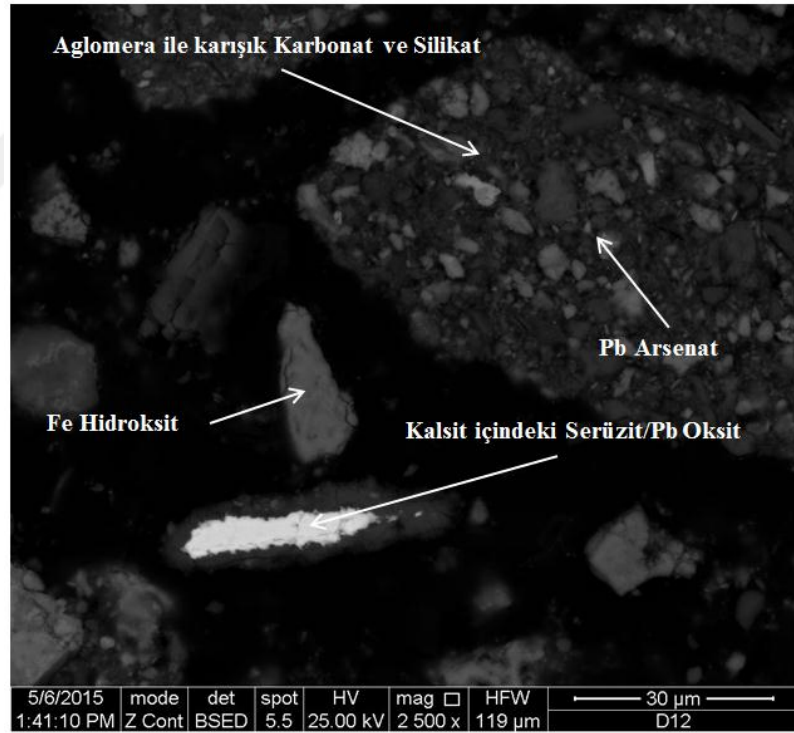
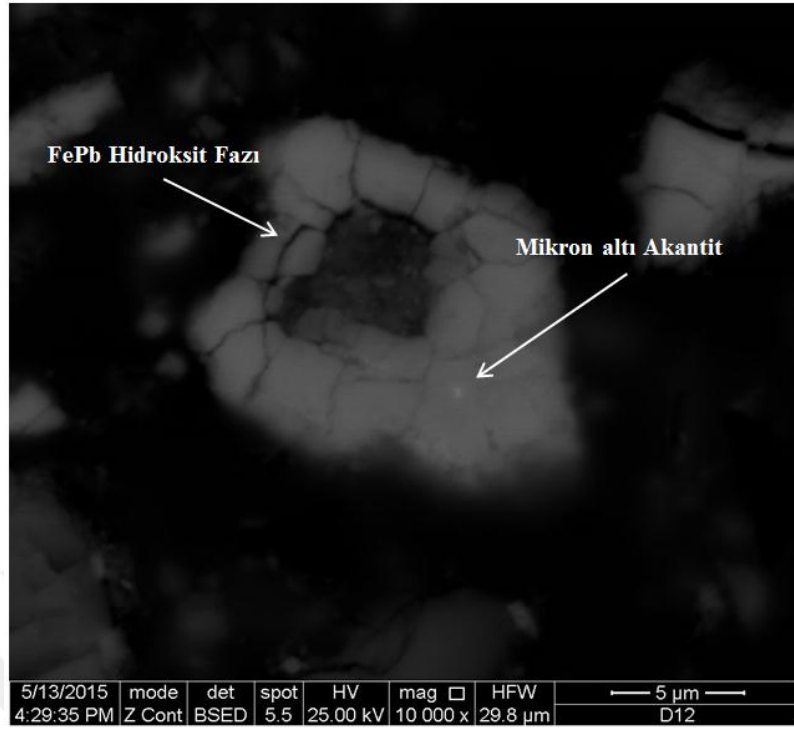
Tablo 41. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan CaO+CN liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji

Grup	Mineral Fazı	% Miktar			
		Cevher		CaO+CN	
		Mineral	Grup	Mineral	Grup
Au Ag Mineralleri	Elektrum Au75Ag25	0,000651		0,00	
	Akantit	0,000587	0,01	0,0	0,01
	Ag içeren FePbZn Sülfat–Arsenat/Hidroksit	0,004614		<0,01	
Arsenat–Sülfat	Zn Arsenat	0,05		0	
	Pb Arsenat	0,24		0	
	PbFe Arsenat	0,20	4,17	3,8	3,9
	PbFe Sülfat–Arsenat	1,69		0,1	
	FePb Sülfat–Arsenat	1,84		0	
	Lolingit	0,15		0	
Oksihidroksit	PbMn Oksihidroksit	0,73		0,30	
	Fe Oksihidroksit	31,89		19,18	
	FeMnZnPb Oksihidroksit	3,67		1,26	
	FeAsCa Hidroksit Jel	0,33	45,84	12,09	36,21
	FeZn Oksihidroksit	2,17		0	
	Karbonat				
Fe Zn Kil	Fe Oksihidroksit	7,04		3,38	
	Kil Karbonat				
	Fe Zn Kil	4,45		28,5	
	Kil Karışımı	5,09	11,79	0	30,05
Karbonat	Hemimorfit	2,24		1,50	
	Kalsit	6,70		2,9	
	Dolomit/Ankerit	3,00		2,2	
	Düşük Zn içeren MnFe Karbonat	1,04	12,98	0,3	6,05
	ZnFe Karbonat	0,99		0,5	
	Smitsonit	0,65		0	
	Serüzit	0,59		0,2	
Silikatlar	Kuvars	18,20		21,81	
	Plajiolklas	1,54		0,13	
	K–Feldspat	0,14	21,73	0,17	22,17
	Kaolinit	1,42		0,06	
	Amfibol	0,43		0	
FilloSilikatlar	Klorit	0,03		0	
	Biyotit	0,71	2,49	0	1,11
	Muskovit	1,64		1,02	
	Talk	0,11		0,09	
NT Elementler	Nadir Toprak Elementler	0,23	0,23	0	0,00
Sülfürler	Galen	0,02		0	
	Sfalerit	0,01	0,05	0,0	0,02
	Pirit	0,02		0,0	
	Diğerleri	0,72	0,72	0,30	0,30
	Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00

Atıkta, Pb ve FePb arsenatlar; kurşunun ve demirin çeşitli miktarlarda bulunmasına bağlı olarak oluşan arsenatlar ile beraber, hidroksit, karbonat, kil ve diğer silikatlarca yüksek oranda bulunur. Numunedeki pek çok içerik aglomere parçacıklarla BSE görüntülerinde görüntülenmiştir. Bu aglomere parçacıklar; (ince parçacıkların aglomerasyonunun oluşumu nedeniyle de karışık halde bulunur. Taneciklerin bir kısmı, ince partikülden daha ince partiküle aglomere olması nedeniyle daha büyük tanecikler halinde görülebilir. Bu durumu; ancak serbestleşme verileri ile açıklanabilir. Yani, öğütme ve diğer proseslerle etkilenmiş orijinal bağları olmayan bağlı minerallerin serbestleşme verileri ve bağ yapılarını irdelenerek anlaşılabilir. Böylece öğütme ve sonraki süreçlerin etkisi görülebilir.

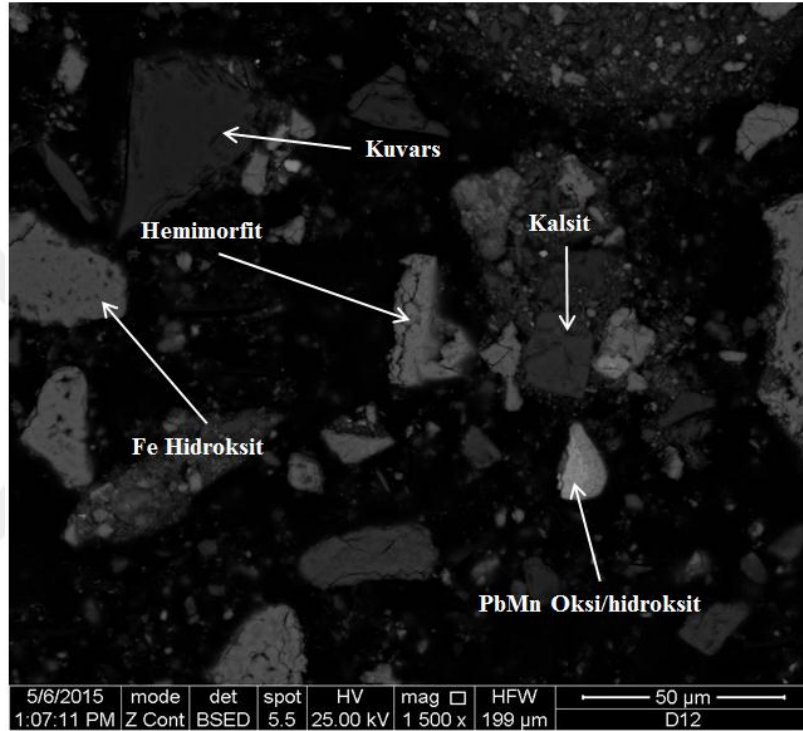
Fe, Pb ve Mn oksit/hidroksitler çeşitli oranlarda karışık olarak bulunmaktadır ve karbonat kısmı değişikliğe uğramıştır. Kil ve karbonatlar, ince boyutta karışık halde bulunur. PbMn oksit/hidroksit muhtemelen koronadittir. Diğerleri olarak anılan numuneler; karışık ve sınıflandırılmayan fazlarını içermektedir.

Gümüş, cevher içerisinde elektrum, akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit minerali olarak bulunmakta iken pek çok durumda, bu mineraller Pb ve Fe fazları ile beraber karışık halde bulunabilirler ve çoğu durumda akantit aglomere parçacıkları ile ilişkilidir. Ancak $CaO + CN^*$; sürekli liç numunesindeki akantit; yaklaşık 13–15 μm boyutlu Pb/Fe hidroksit fazı içerisinde bulunan ve bu fazdan ayrılmasının mümkün olmadığı ve ölçülmesinin mümkün olmadığı çok küçük boyutlarda görüntülenmiştir (Şekil 84–a). Gümüş oksit fazları; Fe–FePb oksit/hidroksitlerle akantit/arjantit karışımı beraber bulursa bile oksit yapısından oksijenin ve oksitten sülfidin ayırması mümkün değildir. Pb arsenat içeren aglomera ile karışık halde bulunan karbonat–silikat yapısının yanında Fe hidroksit minerali ve kalsit minerali içerisindeki serüzit/Pb oksit BSE görüntüsünde serüzit/Pb oksit yaklaşık 30 μm boyutlarında ölçülmüştür. Fe hidroksitinde 28–30 μm civarında benzer boyutlarda bulunmasına rağmen, karbonat ve silikatların bulunduğu aglomere grubun ise sınırları tam olarak belli olmamaktadır (Şekil 84–b).



Şekil 84. CaO+CN liçi ardından oluşan ürün üzerinde gerçekleştirilen BSE görüntülerinden; a) FePb hidroksit içerisinde çok küçük boyutlu akantit minerali, b) Pb arsenat içeren aglomerayla karışık halde karbonat-silikat yapısı, Fe hidroksit ve kalsit içerisinde serüzit/Pb oksit

Kireç liçi ardından gerçekleştirilmiş siyanürlemeden sonra elde edilen BSE görüntüsünde kuvars, Fe hidroksit, hemimorfit, kalsit ve PbMn oksî/hidroksit gibi farklı minerallerin birlikte bulunduğu Şekil 85’de gösterilmiştir. Kuvarsın yaklaşık olarak 30 µm, hemimorfit 25 µm, PbMn oksî/hidroksit minerali 20 µm, kalsit 22–23 µm boyutlarında ölçüldüğü görüntüde Fe hidroksitin sınırları tam olarak görülmemektedir. Bunun dışında, görüntü de pek çok aglomere parçacıklarında olduğu görülmektedir.



Şekil 85. Kuvars, Fe hidroksit, hemimorfit, kalsit ve PbMn oksî/hidroksit gibi farklı minerallerin birlikte bulunuşu

3.5. NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi

3.5.1. NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri

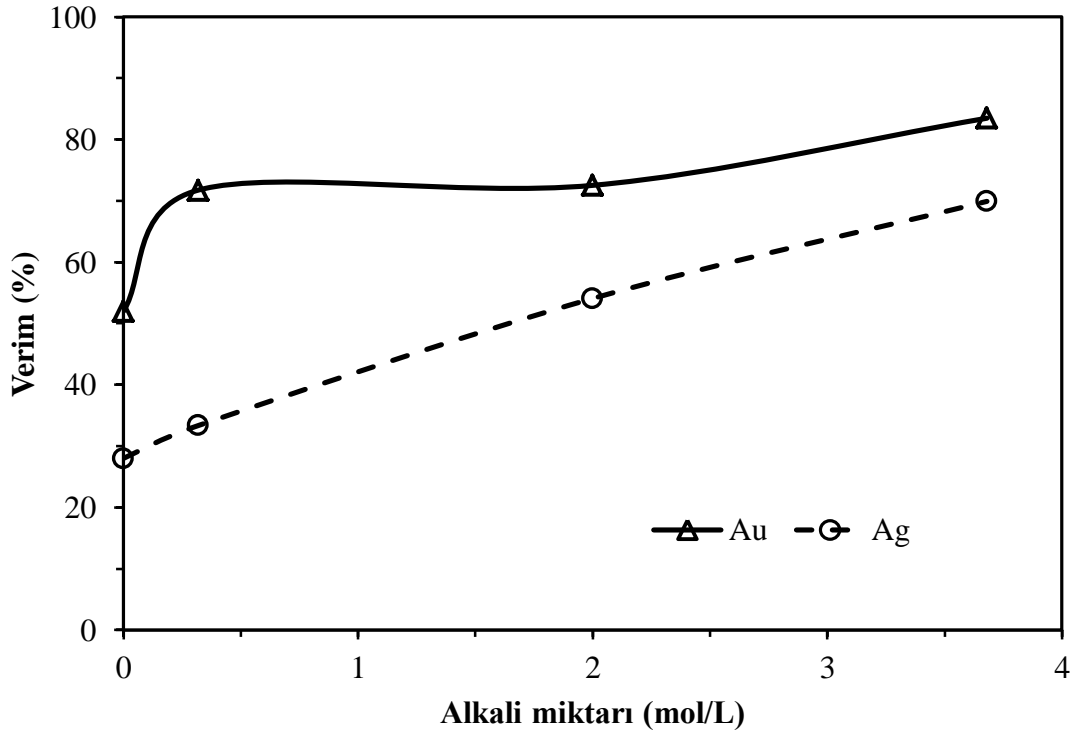
Direkt siyanür liçi deneylerinde elde edilen kazanım verimlerinin %52 Au ve %28 Ag olduğu ve siyanürleme ile kazanılamayan Niğde–Ulukışla cevherinin refrakter özelliğe sahip bir cevher olduğu belirlenmiştir. Bu refrakterliğin sebebinin ise; karakterizasyon çalışmalarıyla da belirlendiği üzere, temel olarak gümüşün jarositik yapılar halinde bulunması, altının ise hematit–limonit–götit gibi demir içerikli minerallerin içinde kapanım halinde bulunmasıdır.

Ön işlemden kullanılan alkalinin farklı türünün etkisini incelemek üzere CaO yerine NaOH kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Refrakter özelliğin giderilmesi amacıyla bu çalışma kapsamında yapılmış olan alkali ön işlem sonrasında uygulanan siyanür liçinde %94 Au ve %89 Ag verimlerine ulaşılabilmektedir (Şekil 64). Bu durum alkali ön işlemin refrakter yapıların bozundurulması açısından başarılı olduğunu göstermektedir. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde alkali ön işlem sonrasında uygulanan siyanür liçi deneylerinde altın ve gümüş kazanımlarının alkali konsantrasyonu ve ön işlem sıcaklığındaki artış ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu durum yüksek alkali konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklık şartlarında refrakter yapıların daha verimli bozundurulduğunu göstermektedir.

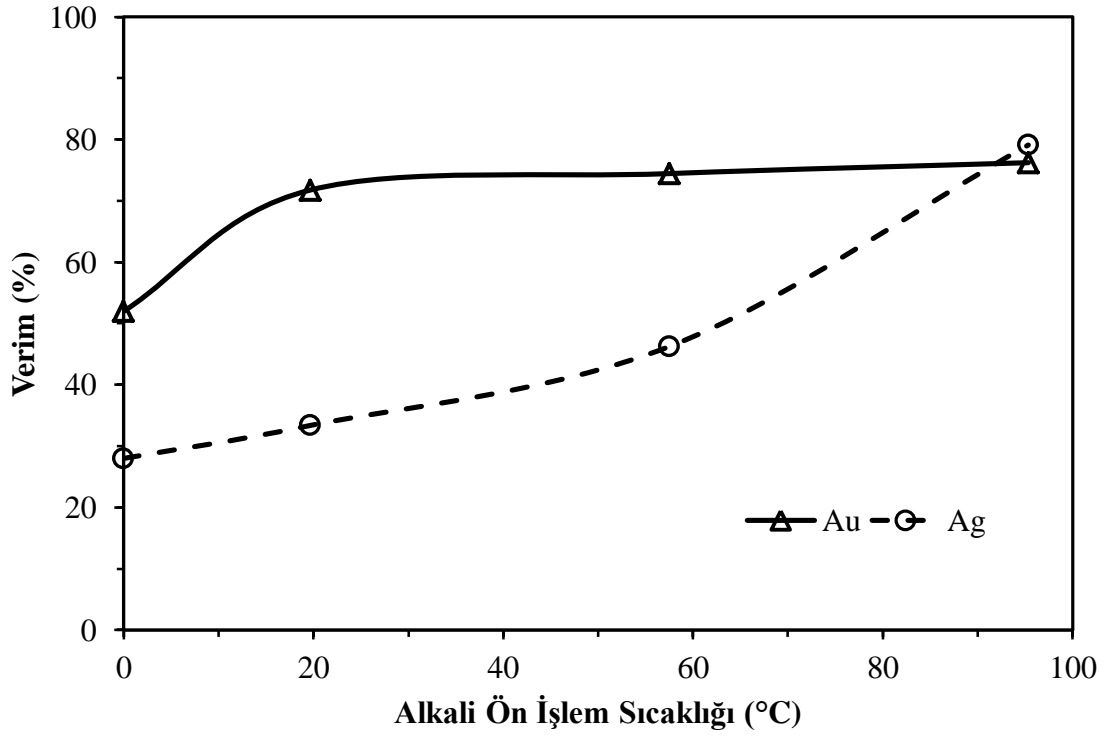
Alkali ön işlemin siyanür liçine etkisinin araştırılması amacıyla farklı alkali konsantrasyonlarında (0,32, 2 ve 3,68 M) ön bozundurma deneyleri yapılmıştır. İşlem sonrasında uygulanan siyanür liçi deney sonuçlarına göre alkali konsantrasyonunun artışı ile Ag ve Au kazanım verimlerinde artışlar gözlenmiştir (Şekil 86).

Direkt siyanür liçi deneyleri ile kıyaslandığında, alkali ön işlemin 0,32 M konsantrasyon oranında Ag'nin kazanım verimi %33'e yükselirken, 2 M ve 3,68 M uygulandığında verimlerin arttığı (%54–69) görülmektedir. Altın kazanım verimlerinin de konsantrasyon oranları arttıkça nispeten arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 86. Alkali ön işleminde alkali konsantrasyon oranının siyanür liçindeki Au/Ag kazanma verimi üzerine etkisi (Alkali işlem: 19°C, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

Siyanürleme öncesinde NaOH ile alkali işlem uygulamasında; sıcaklığın etkisi araştırılması amacıyla 19, 57 ve 95°C değerlerinde incelenmiştir. Sıcaklık artışının alkali ön işlem sonrası siyanür liçi deneylerinde Au–Ag % kazanım verimleri üzerine olumlu etki ettiği görülmektedir. 4 saatlik alkali süresinde, 0,32 M NaOH konsantrasyonunda ve alkali sıcaklığı 19°C olarak uygulanan alkali işlem sonrasında, 24 saatlik 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, siyanürleme sıcaklığı 19°C yani oda sıcaklığında siyanürleme işlemi denenmiştir. Au'nun kazanım verimi %71 iken, Ag %33'tür. Aynı süre ve aynı şartlarda sıcaklık 57°C'ye yükseldiğinde Au % kazanım veriminde pek değişiklik olmazken (%74), Ag %46'ya yükselmektedir. Benzer olarak alkali sıcaklık 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilen alkali ön işlem sonrası siyanürlemede Au %76 ve Ag'de %79'a ulaşmaktadır (Şekil 87).



Şekil 87. Alkali ön işlem sıcaklığının siyanür liçinde Au ve Ag kazanma verimine etkisi (Alkali işlem: 0,32 M, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

3.5.2. NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Deneysel Tasarımı

NaOH ön işleminin siyanürleme de Au/Ag kazanımı verimliliği üzerine etkisinin optimum şartlarının belirlenebilmesi amacıyla deney tasarım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alkali sıcaklığı; 19–57 ve 95°C, alkali konsantrasyonu; 0,32–2 ve 3,68 M ve alkali süresi de 38–240 ve 442 dakika olarak belirlenen 17 adet deney gerçekleştirilmiştir (Tablo 42). Parametreleri belirlenmiş deneylerden sonra oda sıcaklığında, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, 24 saat boyunca siyanürleme işlemi gerçekleştirilmiş ve altın/gümüş verimleri tabloda sunulmaktadır.

Tablo 42. Au–Ag için deneysel tasarım ve elde edilen verimler

Deney No	Konsantrasyon mol/L	Sıcaklık °C	Süre dakika	Siyanürleme Verimi, %	
				Au	Ag
1	0,32	19	240	79,77	44,74
2	3,68	19	240	85,75	78,35
3	0,32	95	240	91,26	88,14
4	3,68	95	240	88,35	83,33
5	0,32	57	38	81,95	56,52
6	3,68	57	38	86,08	80,90
7	0,32	57	442	78,32	58,33
8	3,68	57	442	82,92	82,47
9	2	19	38	81,28	52,58
10	2	95	38	92,92	84,24
11	2	19	442	87,81	67,91
12	2	95	442	87,96	75,94
13	2	57	240	92,54	80,66
14	2	57	240	92,00	81,67
15	2	57	240	92,49	80,22
16	2	57	240	89,12	78,69
17	2	57	240	90,72	81,58

Parametre çalışmaları ile gerçekleştirilmiş deneyler sonucunda elde edilen verimler Minitab programı ile değerlendirilmiştir. Bu programa göre regresyon katsayıları; konsantrasyon, sıcaklık, süre ve bu parametrelerin birbirleri ile ilişkilerinden elde edilmiştir. $R^2= 88,6$ ve bulunmuş olan değerlerin düzeltilmiş $R^2= 81,7$ olarak bulunmuştur (Tablo 43). P değerinin 0,050'den küçük olduğu durum için o parametre normal dağılımın içerisinde kaldığı kabul edilmektedir.

Tablo 43. Au için tahmin edilen regresyon katsayıları

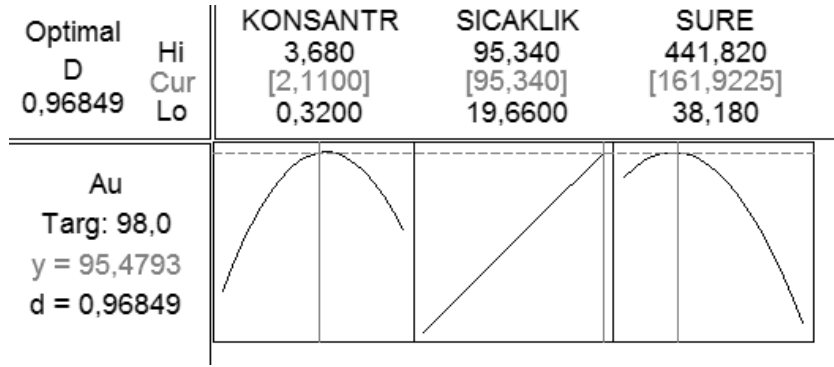
Terim	Katsayılar	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit	67,4814	2,82992	23,846	0,000
Konsantrasyon	8,1523	1,47377	5,532	0,000
Sıcaklık	0,1758	0,03736	4,706	0,000
Süre	0,0646	0,01447	4,466	0,001
Konsantrasyon*Konsantrasyon	-1,8186	0,3524	-5,161	0,000
Süre*Süre	-0,0001	0,00002	-3,943	0,003
Sıcaklık*Süre	-0,0004	0,00013	-2,813	0,018
S= 2,044	R²= %88,6		R² (Düzeltilmiş)= %81,7	

Buna göre hesaplanan katsayılardan belirlenmiş model şu şekilde ifade edilebilir;

$Y = 67,4814 + 8,1523 K + 0,1758 S + 0,0646 P - 1,8186 K^2 - 0,0001 P^2 - 0,0004 SP$
dir.

K= Konsantrasyon; S= Sıcaklık; P= Periyot-süre

Bu denkleme göre; Minitab üzerinden hesaplatılmış optimizasyon çalışması sonucunda; optimum parametre değerleri için, konsantrasyon= 2,11 M; sıcaklık= 95,34 \cong 95°C ve süre= 161,922 \cong 162 dakika olarak bulunmuştur. Bu değere göre altın verimi için, tahmin edilen Au verimi %yanıt= 95,4793; istenilebilirlik ve kompozit istenilebilirlik değeri= 0,96849'dir (Şekil 88). Bulunmuş olan varyans analizi de Tablo 44'de sunulmuştur.



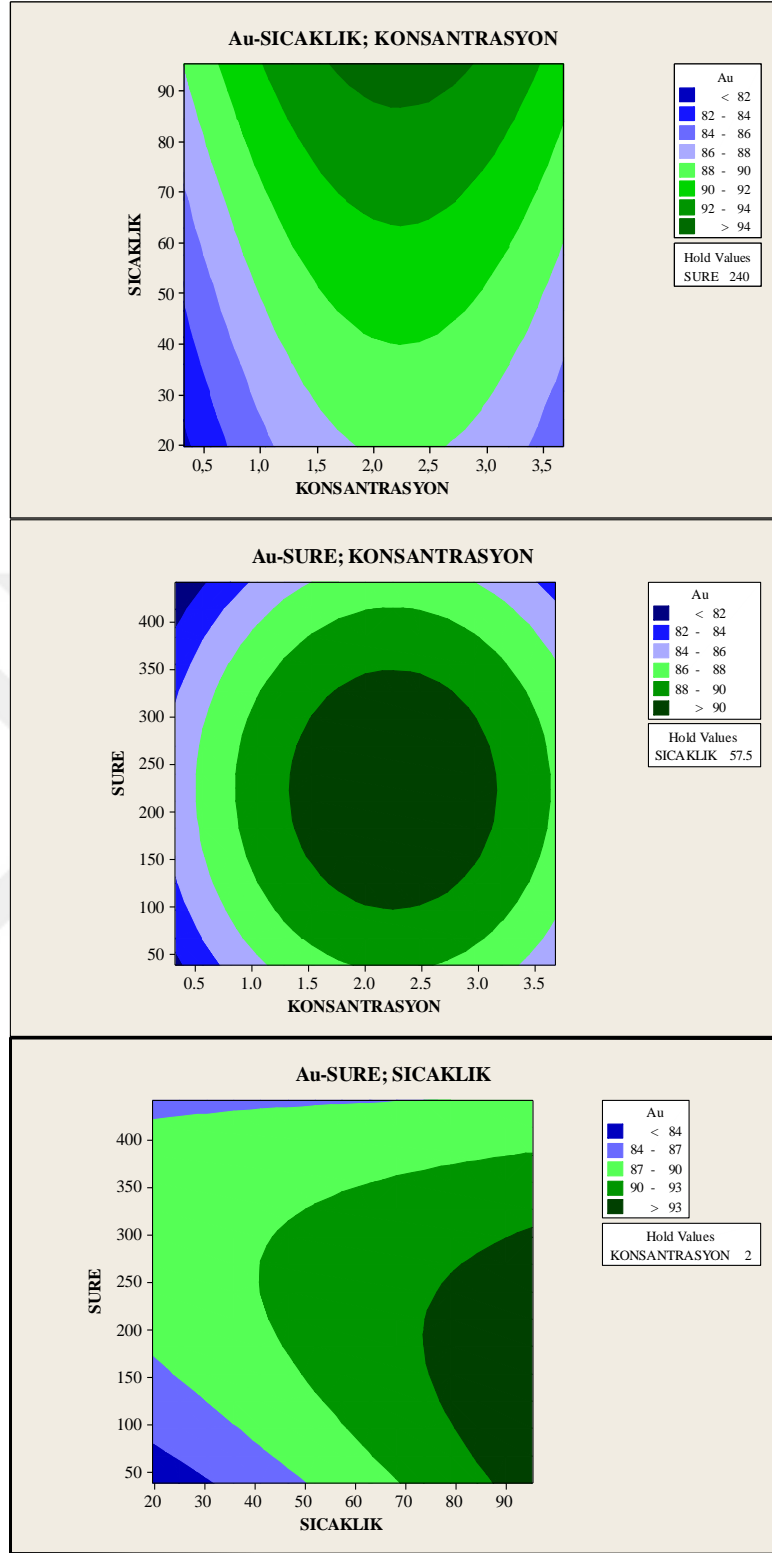
Şekil 88. NaOH liçi – Au optimizasyon sonuçları

Tablo 44. Au için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	6	323,752	323,752	53,959	12,92	0,000
Lineer	3	104,503	243,286	84,943	20,34	0,000
İkinci derece	2	186,186	186,186	93,093	22,29	0,000
Etkileşim	1	33,063	33,063	33,063	7,92	0,018
Artık hata	10	41,769	41,769	4,177		
Uyum eksikliği	6	33,236	33,236	5,539	2,60	0,187
Saf hata	4	8,533	8,533	2,133		
TOPLAM	16	365,521				

Altın için ortalama değerlere göre; belirlenmiş 3 parametreden biri sabit tutularak çizilmiş kontur grafiklerinden, farklı parametre değerlerinde Au % verimleri yâda tam tersi, istenilen % verimlerinin hangi parametrelerle gerçekleşebileceği hakkında bilgiler tahmin edilebilmektedir. Bu durum düşük sayıda deney ile pek çok deney kombinasyonu hakkında fikir vermesi açısından kolaylık sağlayarak, daha fazla zaman harcamadan, daha fazla reaktif tüketmeden bir yol haritası çizmesi açısından büyük bir avantaj sağlayabilmektedir. Konsantrasyon–sıcaklık ilişkisini içeren kontur grafiğinde; süre sabit ve 240 dakika olduğunda, verimin en yüksek olduğu değerler için konsantrasyon; 1,5–2 arasında başlayarak 2,5–3 M konsantrasyonuna kadar olan konsantrasyon aralığında gerçekleşmekteyken, aynı konsantrasyon aralıklarında sıcaklık; 90–95°C civarında

olmaktadır. Bu değerlerde % Au >94 olmaktadır. Verimin en düşük olduğu aralık ise, konsantrasyon için; 0–0,5 ve 3–3,5 M aralığında iken, ters parabol nedeniyle sıcaklığında 20–40°C'ye denk gelmektedir. Bu değerlerde ise % Au verimini <82 olarak gerçekleşmektedir. Bu değerler arasındaki Au'nun ortalama kuşağı, yani % verimin 88<Au<90 arasında olması durumunda ise; konsantrasyon değerinin; 2–2,5 M ve sıcaklığın; 20°C olduğu ve parabolün devamındaki hat olan sıcaklığın 60°C olduğu durumda konsantrasyonun 1–1,35 M ve 3,25–3,5 M olduğu aralıklarda ve bu parabolik hat boyunca benzer olarak hesaplanabilecek konsantrasyon ve sıcaklıklarda ölçülebilmektedir. Alkali süresi ile alkali konsantrasyonun siyanürlemeye ve dolayısıyla altın verimine etkisi araştırıldığı durumda, sıcaklık sabit tutularak yaklaşık 57°C alındığında, Au'nun en yüksek verimlerine şekilden de anlaşılacağı gibi parametre değerlerinin hemen hemen orta verilerinden ulaşılabilir. Yani % Au verimi >90 olması için, konsantrasyonun 1,5–3 M aralığında, süre ise; 100–330 dakika aralığında olması gerekmektedir. Au % veriminin <86'dan küçük olması durumunda, merkezin yakınından dışarıya doğru büyüyen halka şeklindeki verim değerlerinde olması anlamına gelmektedir. Örneğin 250 dakika için NaOH konsantrasyonunun 0,5 M olması veya 400 dakikalık alkali süresinde 1 M konsantrasyonda olması bu verim değerlerindeki altının elde edilmesine sebep olacaktır. Süre sıcaklık bakımından altın veriminin değişiminde ise; konsantrasyon 2 M NaOH olarak sabit tutulmuştur. Alkali sıcaklığın yaklaşık 78–95°C olduğu ve alkali süresinin ise 50–300 dakika olduğu bölgede % Au verimi >93 olarak bulunmaktayken, 45–90°C sıcaklık aralıklarında 50–350 arasındaki sürelerin bazı bölgelerinde ise; altın verimi 90<% Au<93 değişkenlik göstermektedir. Bu aralıklar arasında örneğin; 250 dakikalık alkali süresinde, 70°C alkali sıcaklığında gerçekleştirilen alkali liç deneyinin ardından siyanürleme yapıldığında altın verimi söz konusu verim değerleri arasında elde edilecektir. Benzer olarak, şekilde Au % veriminin 84–87 arasında çıkabileceği 30°C alkali sıcaklığında alkali süresinin 100 dakika olması durumunda alkali ön işlem sonrası siyanür işleminde bu verimlere ulaşılacağı açıktır (Şekil 89).



Şekil 89. Altın verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri

Deneysel tasarım değerleri, NaOH ortamında alkali liç parametrelerinin siyanürlemedeki Ag % verimlerine etkisi açısından bakılırsa, elde edilen gümüş verimleri Tablo 42'den %44–88 arasında değişmekte olduğu görülmektedir.

Minitab üzerinden alınarak, regresyon katsayısı, sabitler, bu üç parametrenin ve birbirleri arasındaki ilişkilerin sonucunda elde edilmiş regresyon katsayısı $R^2= 93,5$ ve düzeltilmiş $R^2= 89,6$ değerleri Tablo 45'de sunulmuştur.

Tablo 45. Ag için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit	8,8645	6,63467	1,336	0,211
Konsantrasyon	14,4422	2,07409	6,963	0,000
Sıcaklık	0,7789	0,10028	7,767	0,000
Süre	0,1408	0,02941	4,787	0,001
Süre*Süre	-0,0002	0,00005	-3,774	0,004
Konsantrasyon*Sıcaklık	-0,1511	0,03270	-4621	0,001
Sıcaklık*Süre	-0,0008	0,00027	-2,842	0,017
S = 4,158		$R^2= \%93,5$		R^2 (Düzeltilmiş)= $\%89,6$

Tablodan elde edilmiş katsayılar kullanılarak belirlenen model şu şekilde ifade edilebilir;

$Y = 8,8645 + 14,4422 K + 0,7789 S + 0,1408 P - 0,0002 P^2 - 0,1511 KS - 0,0008 SP$ dir.

K= Konsantrasyon; S= Sıcaklık; P= Periyot–süredir.

Minitab programından bulunmuş optimizasyon değerleri de; konsantrasyon= 2 M; sıcaklık= $95,34 \cong 95^\circ\text{C}$ ve süre= $38,18 \cong 38$ dakika olarak bulunmuştur. Bu değerlerin tahmini Ag % yanıtı= 87,4438; istenilebilirlik ve kompozit istenebilirlik değeri= 0,85372

olarak raporlanmış ve bu değerlerinin gösterimi Şekil 90'da verilmiştir. Ag için verilen varyans analizi de Tablo 46'daki gibidir.

Optimal D	Hi Cur	KONSANTR	SICAKLIK	SURE
0,85372	Lo	3,680 [2,0] 0,3200	95,340 [95,340] 19,6600	441,820 [38,180] 38,180

Ag Maximum $y = 87,4438$ $d = 0,85372$	
---	--

Şekil 90. NaOH liçi- Ag optimizasyon sonuçları

Tablo 46. Ag için varyans analizi

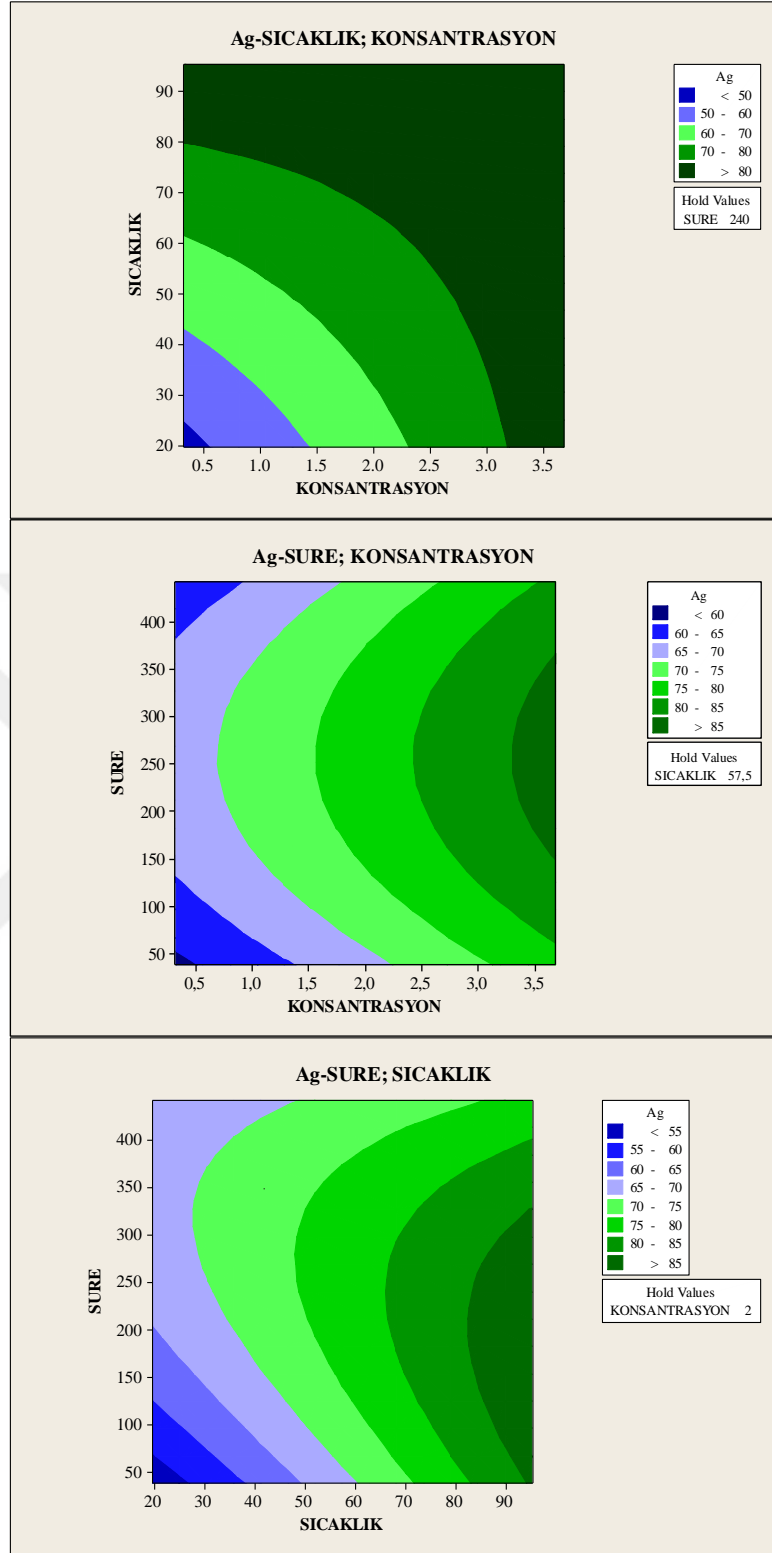
Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	5	2485,57	2485,57	414,261	23,96	0,000
Lineer	3	1730,55	1363,56	454,520	26,29	0,000
İkinci derece	1	246,22	246,22	246,220	14,24	0,004
Etkileşim	1	508,80	508,80	254,400	14,71	0,001
Artık hata	11	172,89	172,89	17,289		
Uyum eksikliği	7	167,00	167,00	27,833	18,90	0,007
Saf hata	4	5,89	5,89	1,473		
TOPLAM	16	2658,46				

Gümüş için de ortalama değerlerin sabit tutulduğu bir parametrede değiştirilen diğer iki parametreye göre yapılmış alkali işlem sonrası siyanürlemede elde edilen verimlerden çizilmiş kontur grafikleri ile uygulanmış parametrelerin arasındaki farklı değerlerde Au verim sonuçları, ya da tersi olarak Au verimlerine göre parametreler belirlenebilecektir. Böylece deney sayısı, süresi, maliyet–ekonomiklik gibi pek çok açıdan avantaj sağlamış olacaktır.

Konsantrasyon–sıcaklık kontur grafiğinde; süre 240 dakika olduğu durumlarda, verimin yüksek konsantrasyon ve yüksek sıcaklıkta olduğu görülmektedir. Bu kontur grafiğinde lineer ve hatta çeyrek bir daire gibi bir artışın olduğu açıktır. Yani Ag % verimi > 80 için, konsantrasyonun 3,20–3,70 M NaOH konsantrasyonu ve sıcaklığın ise; 80–95°C olduğu, $70 < \text{Ag} < 80$ olduğunda da aynı şekilde konsantrasyon ve sıcaklık değerleri yaklaşık olarak $2,30 \text{ M} < K < 3,20 \text{ M}$ ve $62^\circ\text{C} < S < 80^\circ\text{C}$ ile ifade edilebilir. Düşük verimlerinde (% Ag < 60) 20–40°C civarında sıcaklıkta 0,3–1,5 M NaOH konsantrasyonu olarak belirlenebilecektir.

Alkali süresi ile alkali konsantrasyonun gümüş verimine etkisinde ise, sıcaklık yaklaşık 57°C’de sabit olduğu durumda, konsantrasyonun arttıkça verimin yükselmesi açıkça görülmektedir. Süre açısından incelendiğinde ise, 250 dakikadan tıpkı X eksenini boyunca bir parabol oluşmuş gibi, konsantrasyon artışına bağlı olarak parabolün kollarının açıldığı noktalarda Ag % veriminin de arttığı görülmektedir. Örneğin; Ag % verimlerinin 70–75 arasında değiştiği pek çok farklı nokta bulunmakta olup, bunlardan bazıları; 400 dakika–2 M NaOH konsantrasyonu, 250 dakika–1 M ve 100 dakika–2M NaOH konsantrasyonları olarak ifade edilebilir. En yüksek verimler 150–350 dakika arasında 3, 70 M NaOH konsantrasyonunda veya 250 dakikada, 3,5 M NaOH konsantrasyonunda da elde edilmektedir.

Süre sıcaklık araştırmalarında ise, konsantrasyon 2 M NaOH olarak sabit tutulmuştur. Bu kontur grafiğinde de süre konsantrasyona benzer olarak, x ve y ekseninde bir parabolik bir verim değişimi söz konusudur. Örneğin; alkali sıcaklık yaklaşık 85–95°C olduğu, alkali süresinin ise 50–300 dakika olduğu bölgede % Ag verimi > 85 olarak bulunmaktayken, 50–90°C sıcaklık aralığında 50–480 arasındaki sürelerin bazı bölgelerinde de Ag % verimi $75 < \% \text{ Ag} < 85$ değişkenlik göstermektedir. Örnek olarak; 250 dakikalık alkali süresinde, 70°C alkali sıcaklığında gerçekleştirilen alkali liç deneyinin ardından siyanürleme yapıldığında verim bu değerler arasındadır. En düşük verimler ise (% Ag < 55); 20–28°C’de 50 dakikada meydana gelmektedir (Şekil 91).

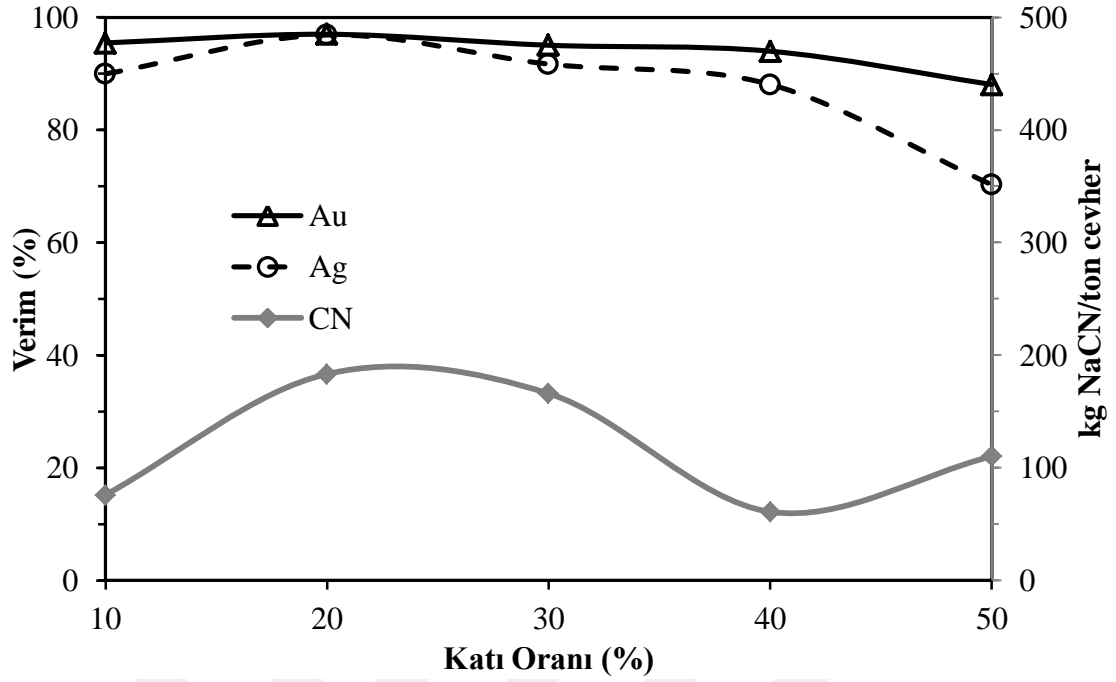


Şekil 91. Gümüş verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri

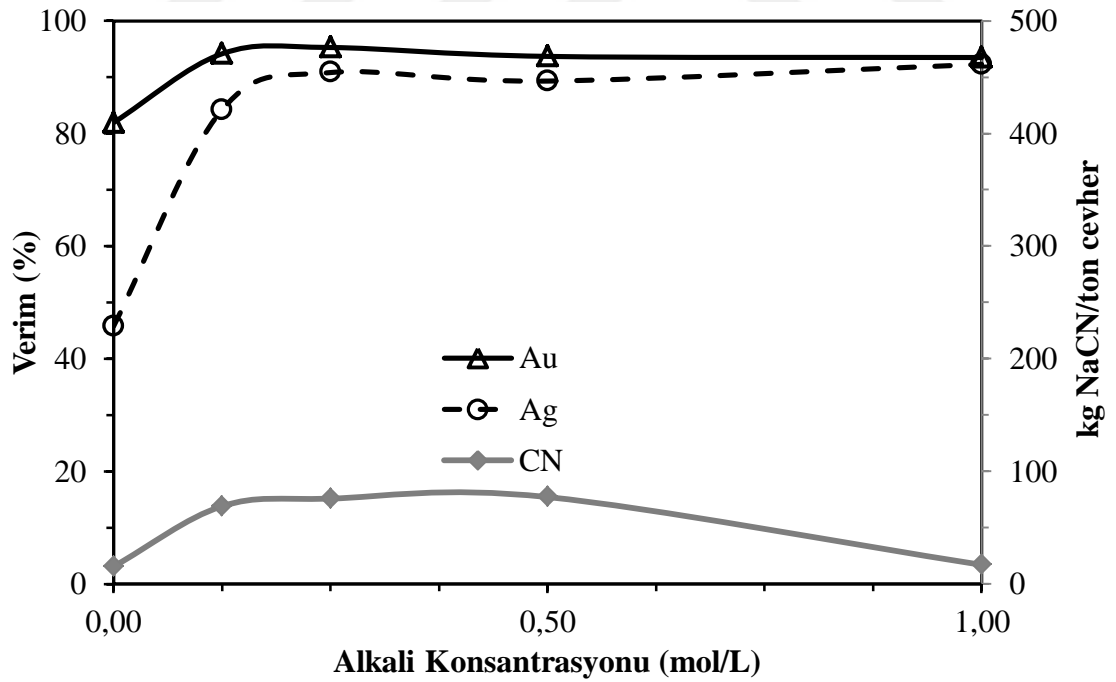
3.5.3. NaOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Sürekli Testleri

Bu deneysel çalışmalarda, alkali ön işlem sonrası katı sıvı ayrımı yapılmadan siyanürleme işleminin gerçekleştiği prosesleri içermektedir. Alkali ön işlem ve sonrası siyanürleme deneylerinde katı oranlarının %10–20–30–40 ve 50 olmak üzere 5 farklı deney sonucu Au/Ag kazanım verimleri Şekil 92’de görülmektedir. Bu deneyler; 8 saat, 1 M konsantrasyonda, 80°C alkali sıcaklığında gerçekleştirildikten sonra; siyanürleme işlemi 24 saat, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda ve 60°C siyanürleme sıcaklığında yapılmıştır. Elde edilen Au % verimi %88–96 arasında, Ag ise %70–96 arasında değişmektedir. En yüksek Au/Ag verim değerlerine %20 katı oranında ulaşılrken, en düşük verimlerde %50 katı oranında elde edilmiştir. %20 katı oranının artışı ile gümüş verimleri düşmeye başlamıştır. Verim değerlerinin katı oranı arttıkça değişmeye başlamasının, gümüşün daha ince yapılı olması ve katı miktarının artışı ile siyanüre ulaşmasının altından daha geç ve zor olması ile bağlantılı olabileceği ön görülmektedir. Katı oranı değişimi ile siyanür tüketimleri tam olarak ilişkili olmamakla beraber, verimin en yüksek olduğu katı oranında siyanür tüketimi daha fazla olmuştur, bunun yanı sıra siyanür tüketimleri 60–180 kg NaCN/ton cevher olarak değişkenlik göstermektedir.

NaOH konsantrasyonunun etkisinin incelendiği araştırmalarda ise; 0–0,125–0,25–0,5–1 M NaOH konsantrasyonları, 8 saat boyunca, 80°C alkali sıcaklığında uygulandıktan sonra, 24 saat, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, 60°C siyanürleme işlemi uygulanarak % Au/Ag kazanım verimleri elde edilmiştir. Şekil 93’den de görüleceği üzere, alkali konsantrasyonu verimlerde çok önemli bir değişikliğe sebep olması nedeniyle büyük öneme sahiptir. Altın % kazanım verimleri %81–95 arasında, Ag ise %45–92 arasında değişmekte olup altının 0,250 M NaOH konsantrasyonunda, gümüşün ise daha yüksek konsantrasyonlarda özellikle de 1 M NaOH konsantrasyonunda en yüksek verime sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle gümüşün verim değişiklikleri daha yüksek olması sebebiyle, elektrik içerisindeki altın ve gümüşün kazanımının düşük konsantrasyonlarda gerçekleşebildiği, alkali işlemin artışı ile ise, Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit yapılarının bozunmalarında etkisinin olduğu görülmektedir. Bu parametrede siyanür tüketimleri alkali konsantrasyonunun uygulanması ile artarken 1 M konsantrasyonda düşmüş genel olarak siyanür tüketim miktarı ise; ortalama 70–77 kg NaCN/ton cevher olarak bulunmuştur.

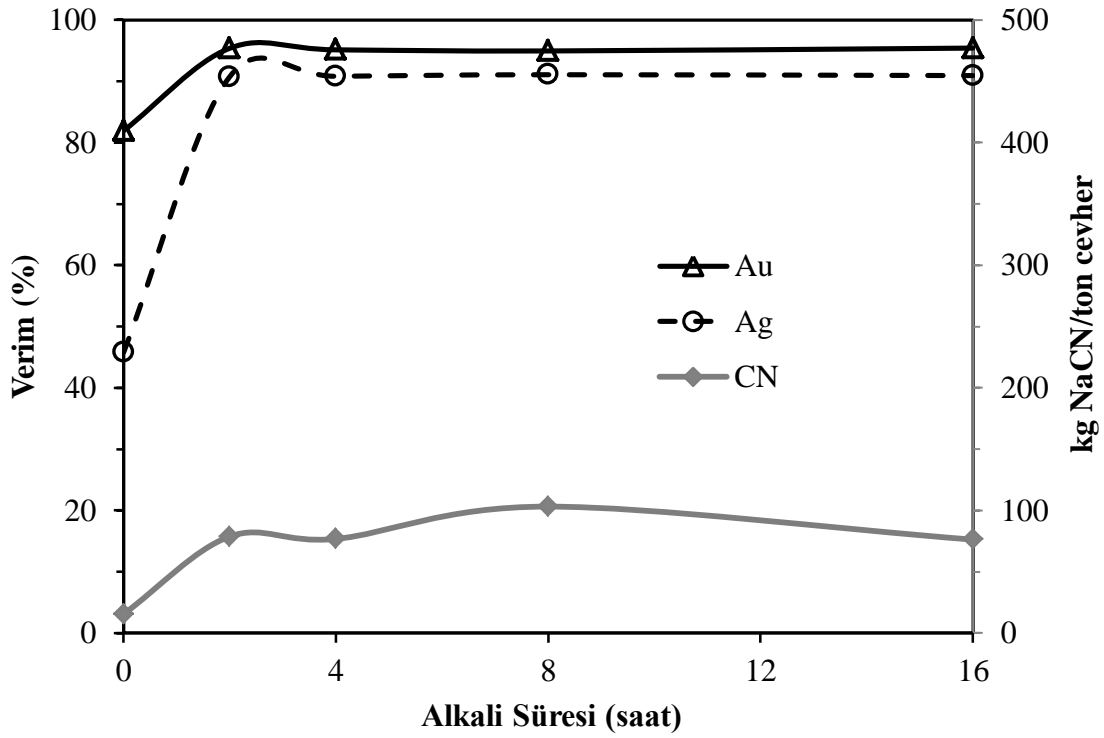


Şekil 92. % Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C)



Şekil 93. Alkali miktarının % Au-Ag verimine etkisi (%10 katı, Alkali ön işlem şartları: 80°C, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C)

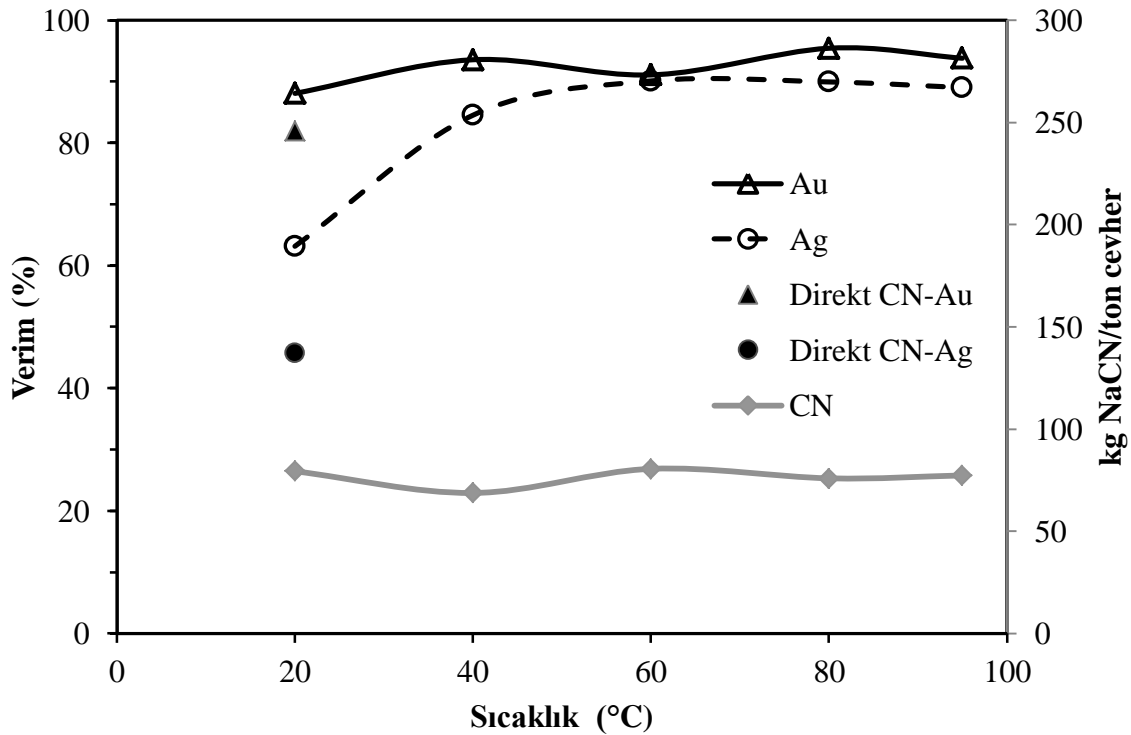
Alkali ön işlem uygulama süresi deneyleri için 1 M NaOH konsantrasyonunda, 80°C alkali sıcaklığında 0–2–4–8–16 saat alkali süresi denenmiş ve ardından da 1,5 g/L NaCN siyanür konsantrasyonunda 24 saatlik, 60°C sıcaklığında siyanür işlemi uygulanmıştır. Bu deneylerden elde edilmiş Au/Ag % kazanım verimleri ise; %81–95 Au ve %45–91 Ag verimlerine ulaşılmıştır. Özellikle siyanürleme prosesi sonrası gümüş kazanım verimleri için alkali konsantrasyon gibi alkali süresi de etkili olup bu verimler 2 saatlik deneylerde bile neredeyse iki katına çıkmıştır (Şekil 94). Özellikle alkali uygulama sonucu siyanür işlemindeki, siyanür tüketimleri çok değişkenlik göstermemekte olup, genel tüketim aralığı 75–103 kg NaCN/ton cevherdir.



Şekil 94. Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Alkali sıcaklığının etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları değerlendirilecek olursa (Şekil 95); alkali sıcaklığının artışı ile altın verimlerinin %88'den %95'e ve gümüşünde %63'ten %90'da ulaştığı görülebilir. Bunun yanı sıra direk siyanürleme prosesinden ise altın %7'lik ve gümüşün %18'lik bir artışta söz konusu olmaktadır. Sonucun gümüş açısından irdelendiğinde, alkali sıcaklığın siyanürleme sonucu kazanım verimlerinde etkisi

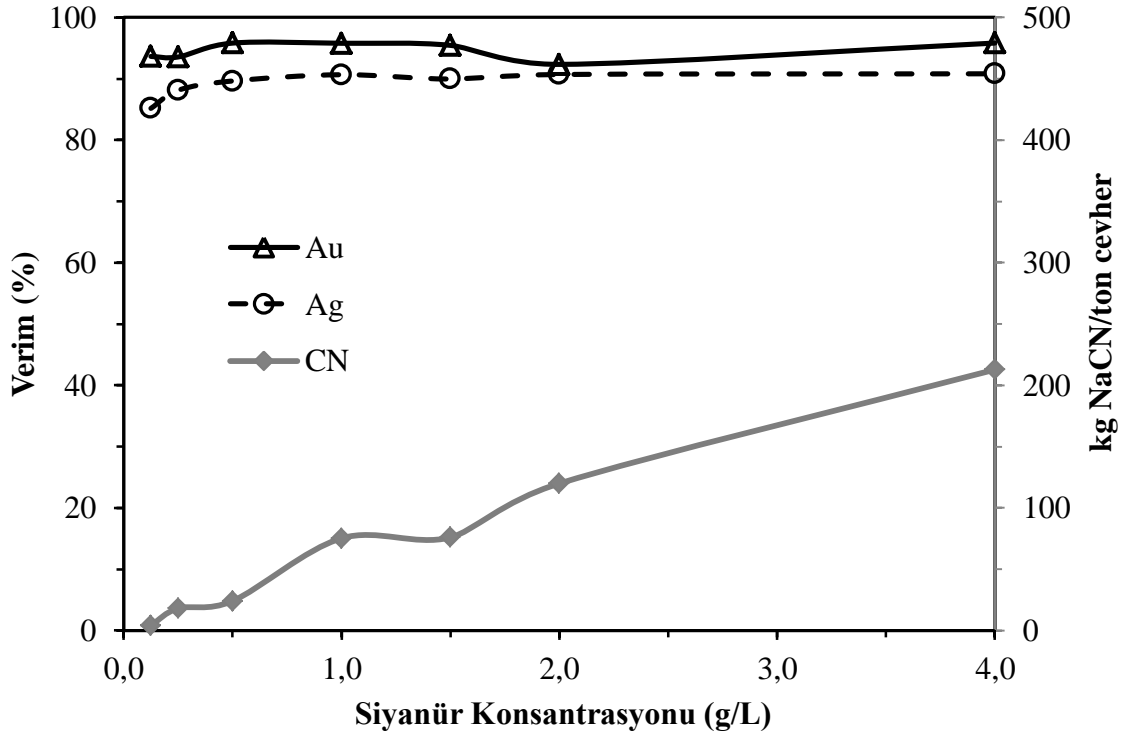
çok önemli olmaktadır. Elektromdan altın ve gümüşün, arjantit/akantitten de bir miktar gümüşün kazanılmasında sıcaklık önem arz etmezken, özellikle Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit yapılarının alkali bozundurulmasında da literatür ile paralel olarak bu jarositik yapının bozularak siyanürle kazanılması Ag verimlerindeki artışın muhtemel sebebinin oluşturmuştur. Özellikle gümüşün, 60°C'ye kadar verimleri %27'lik bir artış ve sonrasında da bu yüksek kazanım verimlerinin hemen hemen sabit olarak devam ettiği görülmüştür. Bu parametrelerde siyanür tüketimleri birbirlerine çok yakın değerlerde 68–79 kg NaCN/ton cevher olarak harcanmıştır.



Şekil 95. Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 1M NaOH; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Alkali ön işlem sonrası siyanür konsantrasyon miktarının araştırıldığı deneylerde ise (Şekil 96); kazanım verimleri Au için %92–95 ve Ag için ise %85 –90 arasında gerçekleşmiş olup birbirine yakın % kazanım verimleri elde edilmiştir. Siyanür konsantrasyonundaki artış ile siyanür tüketimleri de artmıştır. Siyanür tüketimi 4 kg NaCN/ton cevherden başlayarak artmakta ve 212 kg NaCN/ton cevhere kadar yükselmektedir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi siyanür miktarı Au/Ag % kazanım

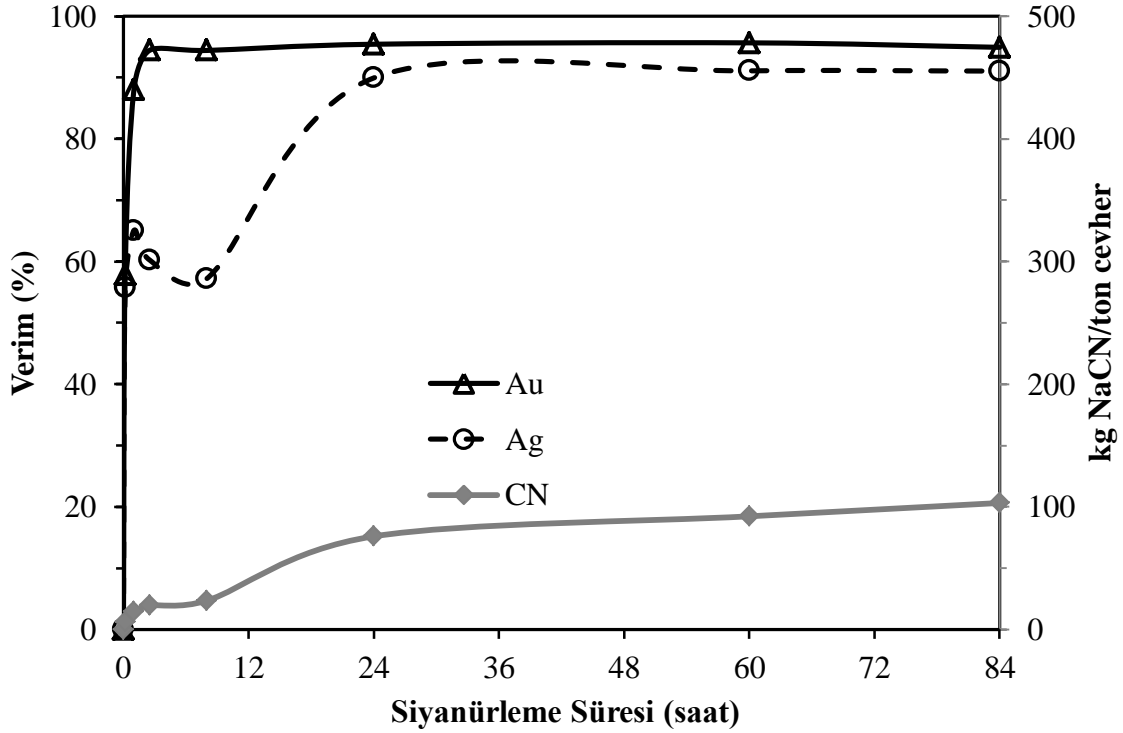
verimlerinde önemli bir parametre değildir. Bu sebeple 1–1,5 g/L NaCN konsantrasyon aralığı ortalama siyanür tüketimi açısından da uygun bir konsantrasyon olarak düşünülebilir.



Şekil 96. Alkali işlem sonrası siyanür miktarının %Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)

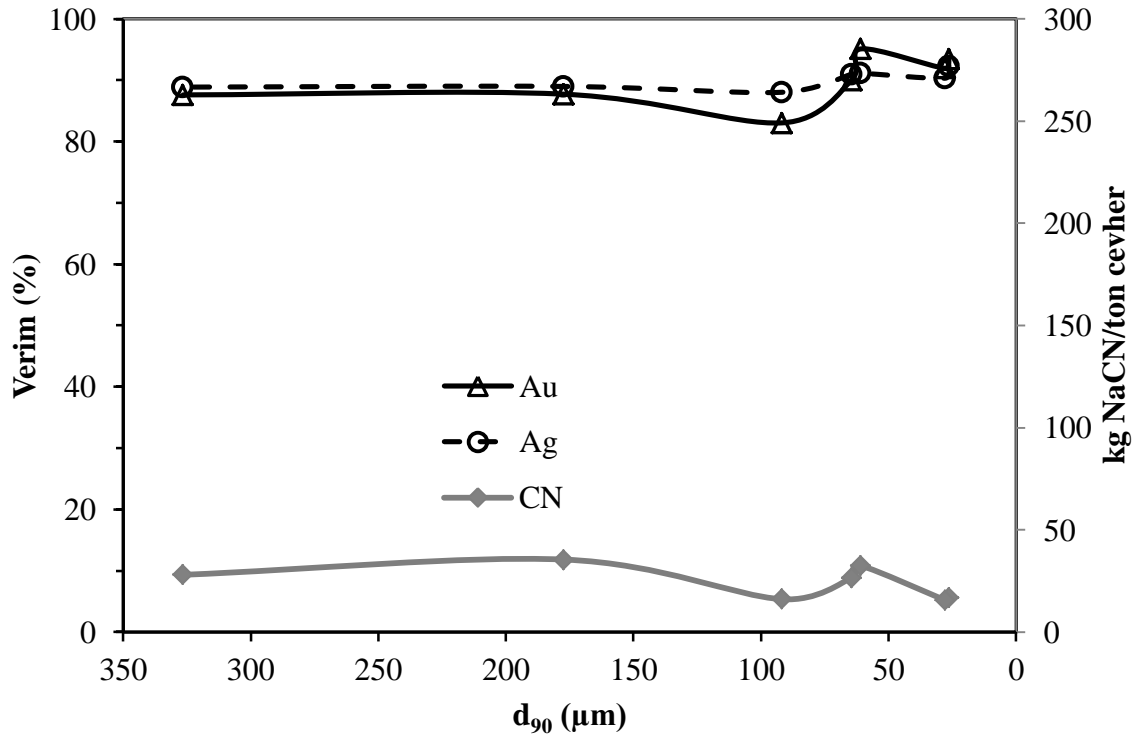
Alkali ve siyanürleme şartları diğer deneylerle benzer olarak gerçekleştirilen deneylerde siyanürleme süresinin etkisi araştırıldığında (Şekil 97); Au/Ag % kazanım verimlerindeki artışlar önem arz etmekte olup; Au % kazanım verimi ilk 1 saatte %57–95 aralığında yükselirken, Ag'ün % kazanım verimleri de benzer olarak %55–91 arasında değişmektedir. Ancak özellikle gümüşün ilk 12 saat içerisinde %5–10 arasında veriminin artıp tekrar düştüğü ve ardından 24 saatte yükseldiği gözlenmektedir. Bu durumun siyanür tüketimi eğrisinden, ortamdaki siyanürün azalması olarak yorumlanması gerekse bile işlemler siyanür kontrollü olarak yapılması suretiyle uygun bir yorum olmamaktadır. 24 saatten sonra sürenin artışına rağmen Au verimi sabit hale gelmektedir. Bu durum % Ag kazanım verimlerinde ise daha önce gerçekleşmektedir. Au/Ag kazanımı birlikte değerlendirildiğinde ise 24 saatlik siyanürleme süresinin yeterli olduğu söylenebilir.

Siyanür miktarının da özellikle 8 saatten sonra artmaya başladığı ve genel siyanür tüketiminin ise; 6–103 kg NaCN/ton cevher olduğu sonucuna varılmaktadır.



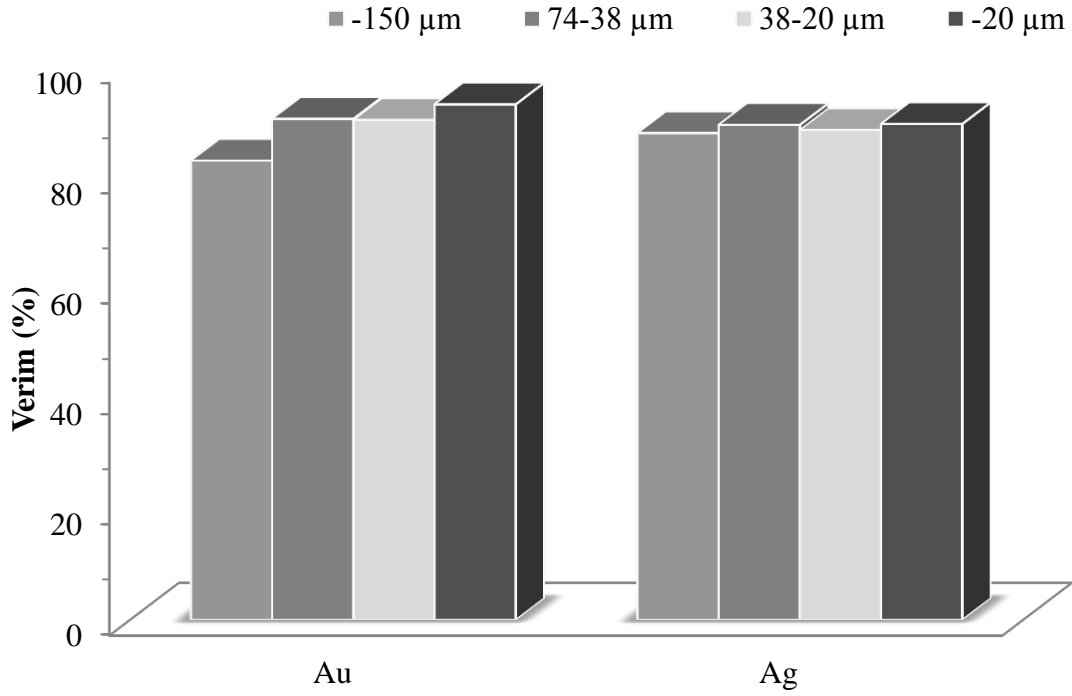
Şekil 97. Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Öğütmenin alkali NaOH ön işlem prosesi sonrası siyanürlemeye etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 98’de görülmektedir. Bu deneylerin sonucunda Au/Ag % kazanma verimleri sırasıyla; %83–95 ve %88–92 arasında değişmektedir. Öğütmenin gümüş açısından çok fazla bir farklılık göstermediği, altın açısından ise özellikle 7 dakikada ($d_{90}=60\ \mu\text{m}$) arttığı, 10 ($d_{90}=27\ \mu\text{m}$) ve 30 ($d_{90}=26\ \mu\text{m}$) dakikalık öğütmede her iki metal için verimlerin daha dengeli olduğu görülmektedir. Siyanür tüketimi açısından değerlendirildiğinde ise; 15–35 kg NaCN/ton cevher olarak gerçekleşmiştir.



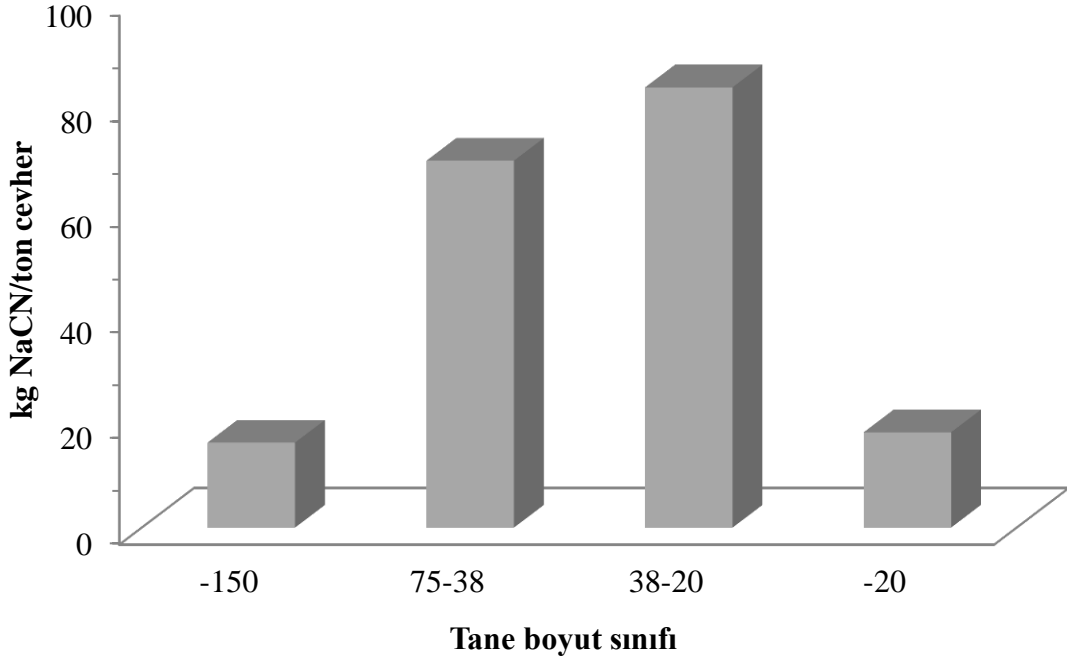
Şekil 98. NaOH ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)

Fraksiyon bazlı yapılmış olan çalışmaların tümünde öğütme sürelerinde uygulanmış alkali ve siyanürleme şartları geçerli olmaktadır (Şekil 99). -150 μm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre; - 150 μm , 74-38 μm , 38-20 μm ve - 20 μm boyutlarına ayrılmış olan 4 farklı ürün incelenmiş ve d_{90} = 91 μm olarak bulunmuştur (Tablo 29 ve 30). Bu sonuçlara göre; altının % kazanım verimleri %83-93 ve gümüşün % kazanım verimleri %88-89'dur ve boyut sınıflama aralıklarında çok fazla farklılık göstermemektedir. Ancak; özellikle - 20 μm boyutunda çok az bir artış bulunmaktadır. Bu işlem kireç ile yapılmış olan alkali ön işlem deneylerinden elde edilen verimlerle kıyaslandığında ise özellikle Ag'ün kazanımının tam olarak gerçekleşmediği ve %54 civarında olduğu düşünülürse, NaOH ortamındaki siyanürleme prosesinde ince boyutlarda bulunan Ag içeren FePbZn sülfat-arsenat/hidroksit yapılarının bozunması ile siyanürle kazanılan Ag içeriği açısından büyük bir öneme sahiptir.



Şekil 99. –150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)

Genel olarak, alkali işlemin; süre, konsantrasyon ve sıcaklık gibi parametrelerinin özellikle elektrik haricindeki gümüşün kazanımında ve diğer kazanılamayan Au/Ag'nin de kazanımının iyileştirilmesinde önem arz etmektedir. – 20 µm boyutunda da bir iyileşme söz konusu olup, bu artışın bu boyut aralığındaki Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit yapılarının bozunması ile arttığı düşünülmektedir. % Ag kazanımlarının %20 katı oranında gerçekleştirilen deneylerde %96'ya ulaşması deneylerin çalışıldığı % katı miktarının önemini belirtmesi gereklidir. Şekil 100'de tüm öğütme fraksiyonlarına göre siyanür tüketimleri de incelenmiştir. En yüksek siyanür tüketiminin 38–20 µm tane boyutunda olduğu ve yaklaşık olarak 83 kg NaCN/ton cevher tüketiminin gerçekleştiği ve genel olarak tüketimin ise cevher başına 16–83 kg NaCN/ton olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 100. Tane boyut gruplarına göre siyanür tüketimlerinin değişimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M NaOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C, 1,5 g/L NaCN)

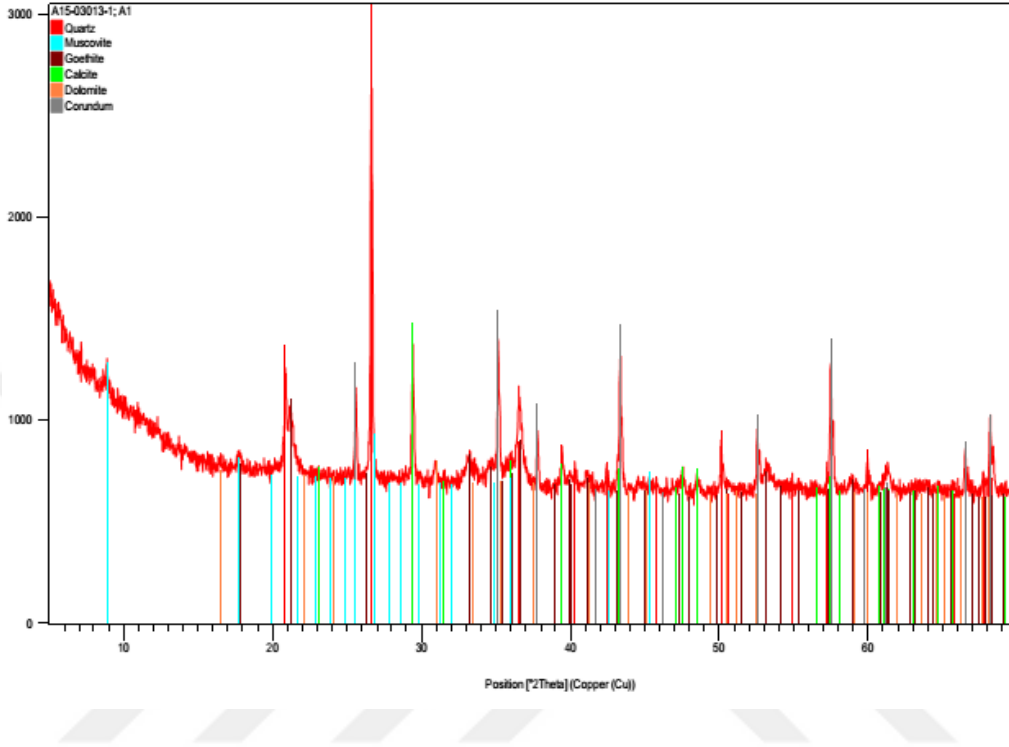
Tane boyutu düştükçe serbestleşmenin gerçekleşmesi ile beraber kireç deneyleri ile kıyaslandığında, Ag % kazanım verimlerinin özellikle – 20 µm tane boyutunda artmış olduğu bu durumun Ag yapısının jarositik bir mineral olması nedeniyle, alkali ön işlemin bu yapıyı bozundurabilmesi ve siyanürün Ag'ü kazanabilmesi ile gerçekleşirken, kireç ile kıyaslandığında da NaOH ortamında gerçekleşen alkali ön işlemin daha olumlu sonuç verdiğini açıkça ortaya koymuştur.

3.5.4. NaOH ile Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu

Cevher numunesinin ve NaOH ortamında gerçekleştirilen alkali işlem sonrası ürünlerin XRD difraktogramları Şekil 101’de verilmiştir. XRD incelemesinden Rieltveld metoduyla belirlenmiş mineral fazlarının % miktarlarının değişimleri Tablo 47’de sunulmaktadır. NaOH liçi XRD analizinde bulunan mineraller ile ana cevher numunesi kıyaslandığında; cevher minerallerinden götit %24,3’ten, %21,3’e düşmüştür. Beudantit (%3,7), hemimorfit (%2,9) ve smitsonite (%1,2) ise rastlanmamaktadır. Gang minerallerinden kuvars %17,7’den %21,7’ye, muskovit %5,5’ten %5,8’e ve kalsitte %8,0’dan %8,9’a yükselmiştir. Dolomit minerali ise bu sayılan minerallerin aksine %5,5’ten %3,1’e düşmüş ve kaolinite (%2,8) ise rastlanmamıştır. Amorf fazı ise %28,4’ten %39,3’ye yükselmiştir. XRD analizinde belirlenemeyen minerallerin amorf olarak bilinmesinin yanı sıra, alkali ön işlem sonucunda mineralin yapısının bozunması sebebiyle amorf fazın miktarı artmıştır. Cevherin kimyasal analizinde Fe_2O_3 ’ün %34 civarında olması nedeniyle, bozunma sonucunda belirlenemeyen Fe oksit/hidroksitlerin XRD analizinde belirlenemediği düşünülmektedir. Bunun yanında, sülfat–arsenat/hidroksit içerikli yapılarında bozunması ile literatür araştırmalarında da görülen MOH–metal hidroksit yapılarının ortaya çıkarak, XRD de belirlenememiş olması kuvvetle muhtemeldir. Çinko karbonat ve çinko silikat içerikli yapıların ve yine alüminyum silikatlı yapılarında bozunmuş olması amorf fazın % içeriğini etkilemiş olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal analiz incelemesinde ise; ana cevher, NaOH liçinden elde edilmiş ürün ve alkali ön işlem sonrası siyanürleme işleminin atığı üzerine analiz yapılmıştır. Tüm bu analizler sonrasında, altın (8,6 gr/t), alkali liçinin ürününde 6,85 gr/t ve siyanür işleminin atığında 1,17 gr/t olarak kalmıştır. Gümüş (176 gr/t), alkali liçi ürününde 194 gr/t ve siyanür atığında 34 gr/t içerdiği belirlenmiştir. Kurşun (%2,59), çinkonun (%4,78) ve arseniğin (%1,60); alkali ürününde ve siyanür atığında % içeriğinin düştüğü belirlenmiştir. Bileşiklerde de benzer sonuçların olduğu görülmektedir (Tablo 48). Gerek alkali işlem sonrası gerekse ardından uygulanan siyanürleme işlemlerinde Zn, As ve Pb’un kimyasal analizlerde değişimleri, XRD analizi ile de görülmektedir. Bununla beraber gümüş mineralindeki değişimlerle de bağlantılı olarak alkali ön işlemin özellikle Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksitin yapısını bozmuş olabileceği bununla beraber siyanürleme işleminde de bu % içeriklerdeki değişimlerle sonuçlar paralel olarak devam ettiği görülmektedir (Tablo 47, Şekil 101).

siyanürleme işleminde de bu % içeriklerdeki değişimlerle sonuçlar paralel olarak devam ettiği görülmektedir (Tablo 47, Şekil 101).



Şekil 101. NaOH liçi sonrası XRD Analizi; (ACTLABS)

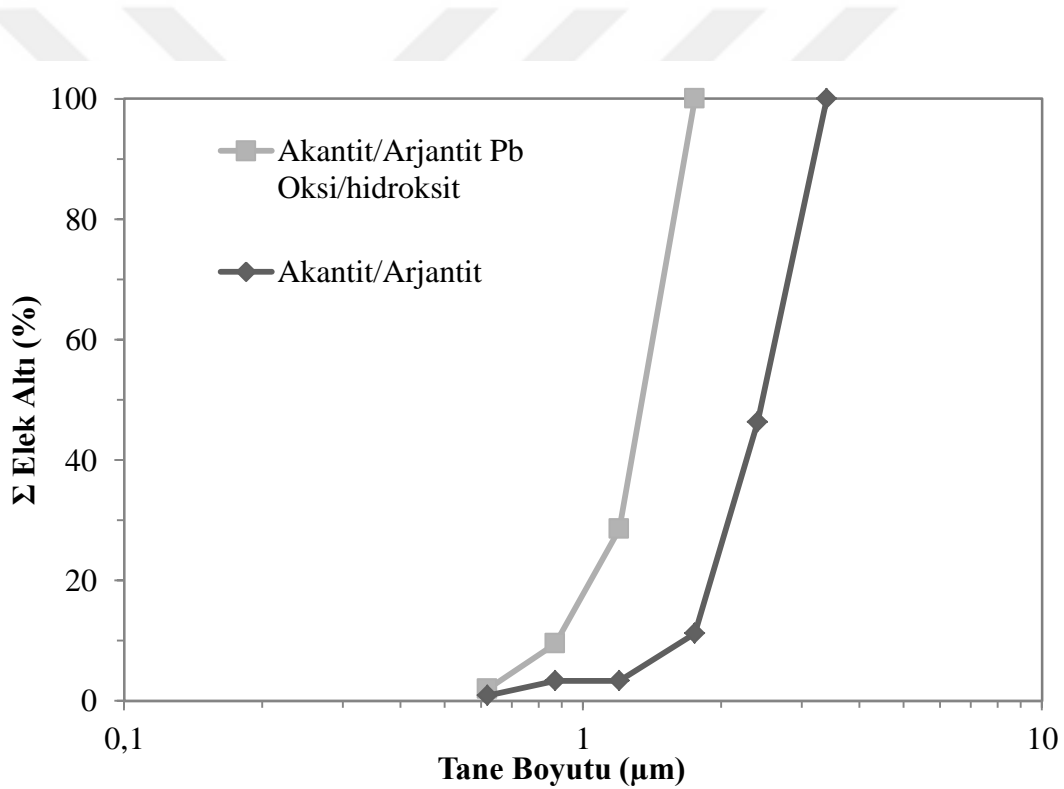
Tablo 47. Cevher ile NaOH liçi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimleri

Mineral	% Miktar	
	Cevher	NaOH liçi
Götit	24,3	21,3
Beudantit	3,7	–
Hemimorfit	2,9	–
Smitsonit	1,2	–
Kuvars	17,7	21,7
Muskovit	5,5	5,8
Kaolinit	2,8	–
Kalsit	8,0	8,9
Dolomit	5,5	3,1
Amorf	28,4	39,2
Toplam	100,0	100,0

Tablo 48. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan NaOH liçi ve siyanürleme sonrası kimyasal analiz

Tanımı	Cevher	NaOH sonrası	NaOH+CN
Miktar (%)	100,00	94,94	94,00
	%		
Bileşik/Element	Cevher	NaOH sonrası	NaOH+CN
SiO₂	22,80	24,43	24,21
Al₂O₃	4,07	3,95	4,27
Fe₂O₃	34,77	36,86	36,86
CaO	5,79	5,91	6,43
MgO	1,32	1,20	1,23
K₂O	0,77	0,84	0,84
MnO	1,35	1,33	1,42
TiO₂	0,14	0,17	0,18
P₂O₅	0,05	0,05	0,05
SO₃	0,18	0,35	0,28
V₂O₃	0,011	0,01	0,01
Pb	2,59	2,11	2,24
Zn	4,78	2,87	2,99
As	1,60	0,86	0,90
Top. S.	0,54	0,04	0,08
	gr/ton		
Au	8,6	6,85	1,17
Ag	176	194	34
Cu	130	147	149
Sb	500	500	460
Ba	300	189	177
Mo	60	43	38
Ni	90	240	300
Co	<10	9	8,1
Cr	80	410	410
Sr	80	59	57
Cd	39	369	343
Bi	<100	57	55
W	<100	5,4	6,3
P	200	18	20

NaOH liçi sonrası yapılan modal mineraloji analizinde elektrüm, akantit, arjantite rastlanırken, bu minerallere siyanürleme sonrası az miktarda akantit dışında rastlanmamıştır. NaOH alkali liçi ve ardından gerçekleştirilen siyanür liçinde kalsit, FeCa karbonat hidroksit karışımı, Fe oksihidroksit, Fe hidroksit kili karışımı düşük PbZn karışımı silikat/hidroksit içeren Fe–Ca minerali ve kuvars yoğun olarak bulunmaktadır. NaOH liçi ardından Ag minerallerinin tane boyu incelemelerinde; Akantit/Arjantitli Pb oksihidroksit mineralinin tane boyu dağılımları grafiğinde; bu mineralin 0,62–1,75 µm arasında dağılım gösterirken, akantit/arjantit minerali ise 0,62–3,4 µm arasında bulunmaktadır. Yani akantit/arjantitli Pb oksihidroksit minerali daha küçük tane boyutuna sahiptir (Şekil 102).



Şekil 102. NaOH liçi sonunda gümüş minerallerinin tane boyut dağılımı

Modal mineraloji analizi (Tablo 49); cevher, NaOH liçi sonrası ürün ve NaOH ön işlemleri sonrasında gerçekleştirilen siyanürleme atığı üzerine yapılmıştır. Bu analizde önce; Au/Ag minerali, arsenat–sülfat, oksihidroksit, FeZn kil, karbonat, silikat, fillo silikat, nadir toprak elementleri ve diğerleri olarak 8 farklı grupta değerlendirilmiştir. Au–Ag minerali grubunda NaOH alkali işlemleri sonrasında elektrüm, akantit ve Ag içeren sülfat–

arsenat/oksihidroksit mineralleri bulunmaktayken, siyanürleme sonrasında sadece akantitin bulunduğu görülmektedir.

Arsenat-sülfat grubunda, cevherde (%4,17) en yüksek miktarda bulunan PbFe sülfat-arsenat (%1,69) ve FePb sülfat-arsenat (%1,84), alkali üründe (%0,7) bulunmazken, siyanürleme atığında (%0,5) sadece PbFe sülfat-arsenata (%0,1) rastlamıştır. Oksi-hidroksit grubu cevher mineralinin %45,84'sini oluştururken, alkali işlem sonucu bu grup %46,18'e ve atıkta ise %52,32'ye ulaşmıştır. Bu grubun cevherde en yüksek minerali Fe oksi hidroksit (%31,89), üründe %22,04 ve atıkta %15,85 bulunmaktayken, bunun yanı sıra grup minerallerinden FeAsCa hidroksit jeli (cevherde-%0,33); alkali işlem ve siyanürlemenin etkisi ile üründe %21,30 ve atıkta %34,14 artmıştır.

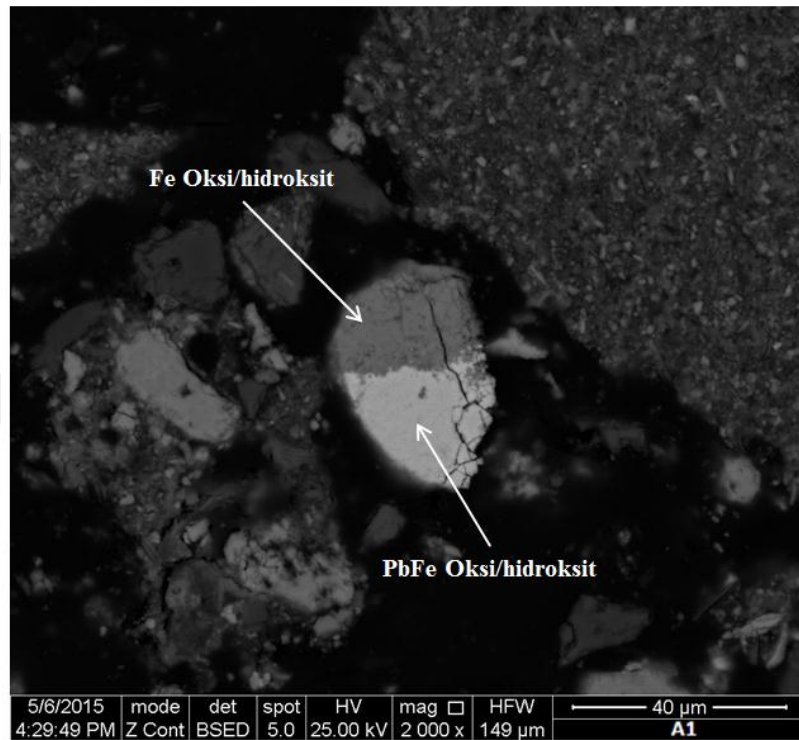
Fe Zn kil mineral grubu minerallerinden FeZn kili cevherde %4,45 bulunurken, alkali işlem sonucunda %23,0'e yükselirken ve siyanürleme ile bu değer biraz düşerek %18,9 olarak analiz edilmiştir. Karbonat mineral grubunun en yüksek içerikli minerali olan kalsit minerali; cevherde %6,7 iken, ürün (%2,3) ve atıkta (%1,6) düşmüştür. Serüzit ve smitsonitin alkali işlem üründe ve siyanürleme atığında bulunmaması, XRD analizinde de görülmeyen amorf yapıda farklı minerallere dönüştüğünü, bu minerallerin FeZn kil grubu minerallerinin ürün ve atıktaki yüzde içeriklerinin artışı ile bağlantılı olabileceğini düşündürmektedir.

Silikat grubunun minerallerinden kuvars, %18,20'den üründe %24,5'e yükselerek, XRD analizi ile benzer sonuçları vermiştir. Siyanürleme ile bu mineralin yüzde içeriği %24,39 olarak görülmektedir. Kaolinitinde cevherde %1,42 olarak bulunmasına rağmen, alkali işlem ürünü ve siyanür atığında %0,05-0,03 bulunması suretiyle XRD analizi ile paralel sonuç vermektedir. Fillo silikat mineraller grubu incelendiğinde; cevher içeriği %2,49 iken, üründe %1,25 ve atıkta %0,87 olarak görülmekte ve cevherde bulunan klorit ve biyotit minerallerine ürün ve atıkta rastlanmamaktadır. Nadir toprak elementleri vd. grubunda da cevherde sülfürlü minerallerden, galen ve sfalerite rastlanmasına rağmen alkali ön işlem ve siyanürleme de görülmemiştir. Bu durum, elementel sülfür ve Au kazanımı açısından, alkali işlemin Na_2S 'lü bir ortam oluşturabileceğini düşündürmektedir.

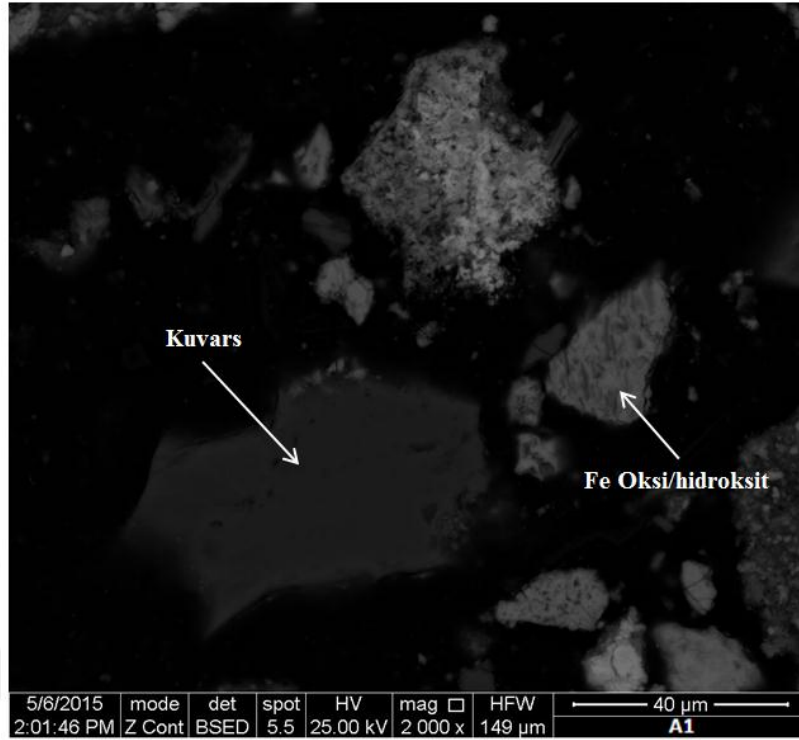
Tablo 49. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan NaOH ve NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji

Grup	Mineral Fazı	% Miktar					
		Cevher		NaOH		NaOH+CN	
		Mineral	Grup	Mineral	Grup	Mineral	Grup
Au Ag Minerali	Elektrum Au75Ag25	0,000651		<0,01		0,0	
	Akantit	0,000587	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
	Ag içeren FePbZn Sülfat-Arsenat/Hidroksit	0,004614		<0,01		0,0	
Arsenat-Sülfat	Zn Arsenat	0,05		0,0		<0,01	
	Pb Arsenat	0,24		0,5		0,0	
	PbFe Arsenat	0,20	4,17	0,2	0,7	0,44	0,6
	PbFe Sülfat-Arsenat	1,69		0,0		0,1	
	FePb Sülfat-Arsenat	1,84		0,0		0,0	
	Lolingit	0,15		0,0		0,0	
Oksi-hidroksit	PbMn Oksihidroksit	0,73		0,17		0,10	
	Fe Oksihidroksit	31,89		22,04		15,85	
	FeMnZnPb Oksihidroksit	3,67		1,33		1,05	
	FeAsCa Hidroksit Jel	0,33	45,84	21,30	46,18	34,14	52,32
	FeZn Oksihidroksit	2,17		0,0		0,0	
	Karbonat						
Fe Zn Kil	Fe Oksihidroksit	7,04		1,34		1,18	
	Kil Karbonat						
	Fe Zn Kil	4,45		23,0		18,9	
Karbonat	Kil Karışımı	5,09	11,79	0,0	23,01	0,0	18,95
	Hemimorfit	2,24		0,0		0,0	
	Kalsit	6,70		2,3		1,56	
Silikatlar	Dolomit/Ankerit	3,00		1,4		0,9	
	Düşük Zn içeren MnFe Karbonat	1,04	12,98	0,2	3,9	0,2	2,63
	ZnFe Karbonat	0,99		0,0		0,0	
	Smitsonit	0,65		0,0		0,0	
	Serüzit	0,59		0,0		0,0	
	Kuvars	18,20		24,50		24,39	
Fillo-Silikatlar	Plajjoklas	1,54		0,08		0,07	
	K-Feldspat	0,14	21,73	0,21	24,84	0,09	24,58
	Kaolinit	1,42		0,05		0,03	
	Amfibol	0,43		0,0		0,0	
NT Elementler	Klorit	0,03		0,0		0,0	
	Biyotit	0,71	2,49	0,0	1,25	0,0	0,87
	Muskovit	1,64		1,15		0,80	
	Talk	0,11		0,10		0,07	
Sülfürler	Nadir Toprak Elementler	0,23	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0
	Galen	0,02		0,0		0,0	
	Sfalerit	0,01	0,05	0,0	0,2	0,0	0,1
Diğerleri	Pirit	0,02		0,2		0,12	
	Diğerleri	0,72	0,72	0,0	0,0	0,0	0,0
Toplam		100,0	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

NaOH ile alkali ön işlem sonrasında mineral tanelerinden Fe oksit/hidroksit ile PbFe oksit/hidroksit minerallerinin tek bir tane üzerindeki tanenin ikili bağlı bir tane gibi görüldüğü ve mineraller tane üzerindeki oranları %50, yaklaşık mineral boyları da 20 μm olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 103). Diğer bir görüntüde de cevher minerali olan Fe oksit/hidroksit ile gang minerali olan kuvarşın birlikte bulunuşları, 40 μm ölçekli BSE fotoğrafı incelendiğinde; kuvarşın yaklaşık 55 μm ve Fe oksit/hidroksitin ise 30 μm civarında ölçülmüş olup, minerallerin alkali işlem ile daha belirginleşmiş oldukları açıktır (Şekil 104).

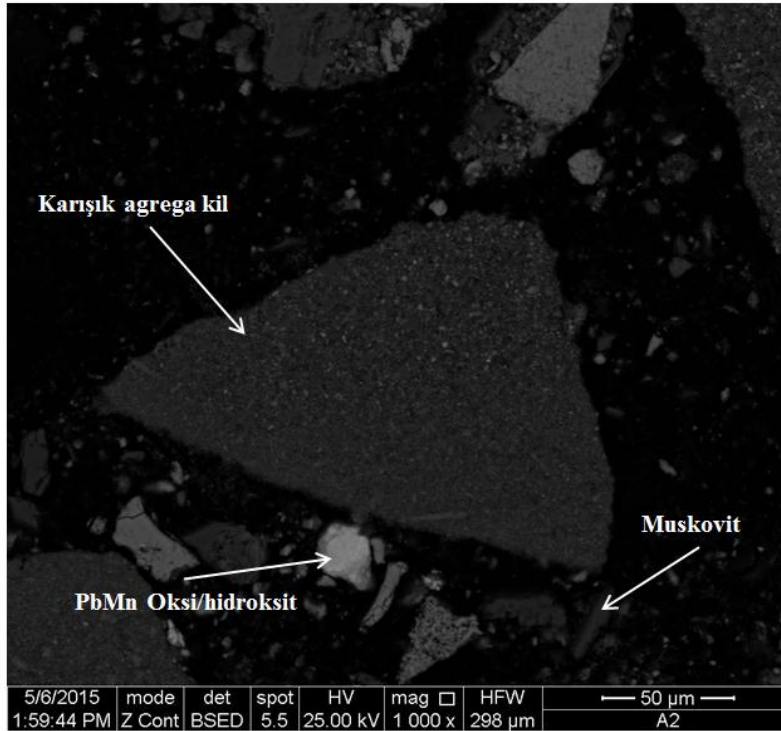
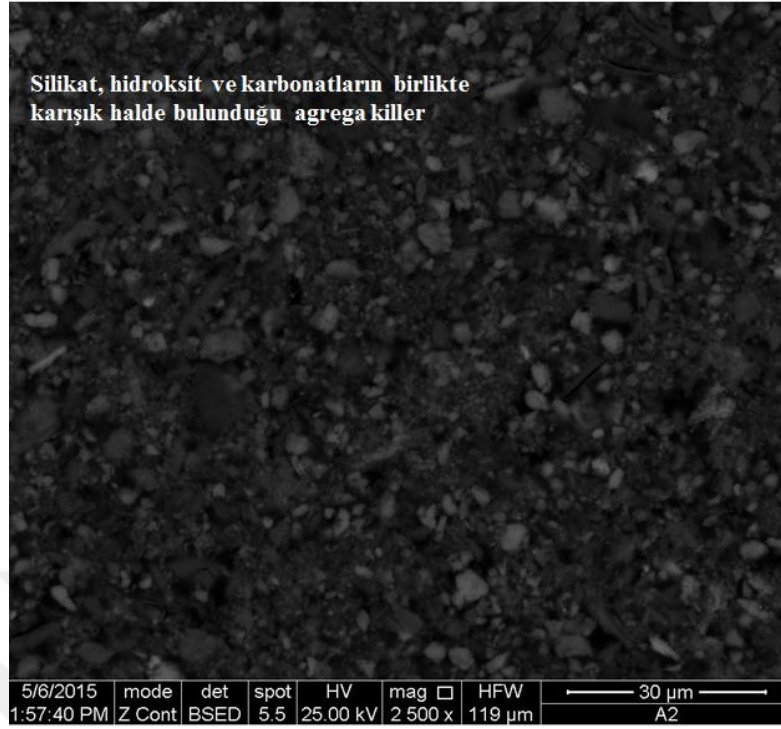


Şekil 103. NaOH liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde; Fe oksit/hidroksit ve PbFe oksit/hidroksitin birlikte bulunuşu

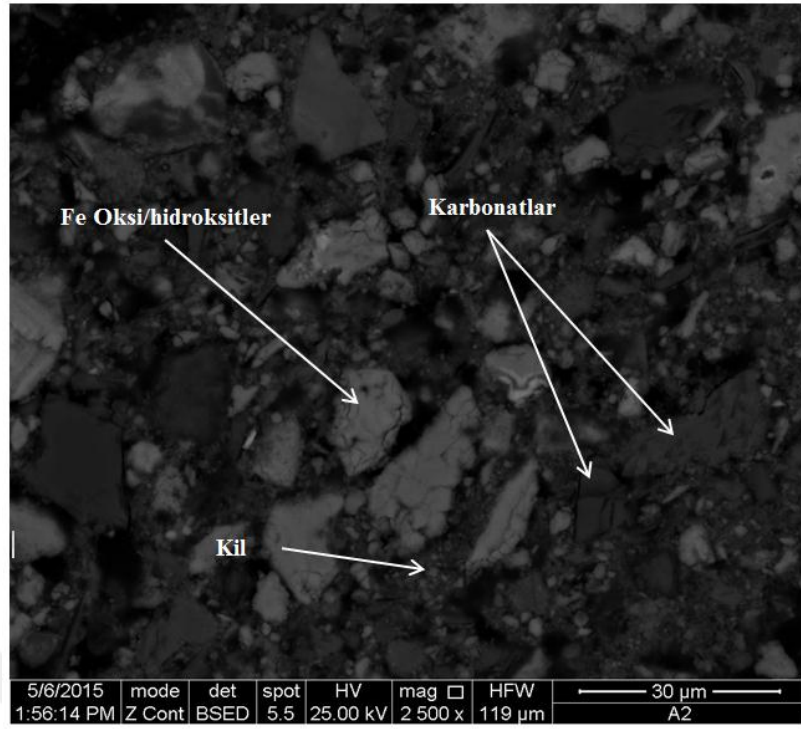


Şekil 104. NaOH liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde; Kuvars ve Fe oksit/hidroksitin birlikte görünümü

Killer, silikat, hidroksit ve karbonatlarla beraber bulunurken, benzer olarak üçgen şekline benzeyen bir agrega tanesinin ile PbMn oksit/hidroksit ve muskovit ile beraber bulunmaktadır. Bu agrega kili yaklaşık 180–230 µm ebatlarında, PbMn oksit/hidroksit minerali 30 µm boyutunda ve muskovit ince bir çubuk (25–30 µm) şekline benzemektedir. Aglomere parçacıklar; ekstra ince parçacıkların aglomerasyonunun oluşumu nedeniyle de karışık halde bulunabilir. Taneciklerin bazıları, ince partikülden daha ince partiküle aglomere olsa bile, daha büyük taneler halinde görülebilir. Bu durum ancak serbestleşme verileri ile anlaşılabilir (Şekil 105–a ve b). İki farklı 30 µm ölçekli görüntünün ilkinde pek çok Fe oksit/hidroksitin, kil ve karbonatların bir arada bulunuşunu ve diğer görüntüde de aglomera kil içerisindeki Pb fazlı 8–10 µm tane boyutundaki akantit tanesi Şekil 106–a ve b’de görülmektedir.



Şekil 105. NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde a) Silikat, hidroksit ve karbonatların birlikte karışık halde bulunduğu agrega kiler, b) Karışık agrega kil ve PbMn oksi/hidroksit ve muskovitin ayrı ayrı görünüşü



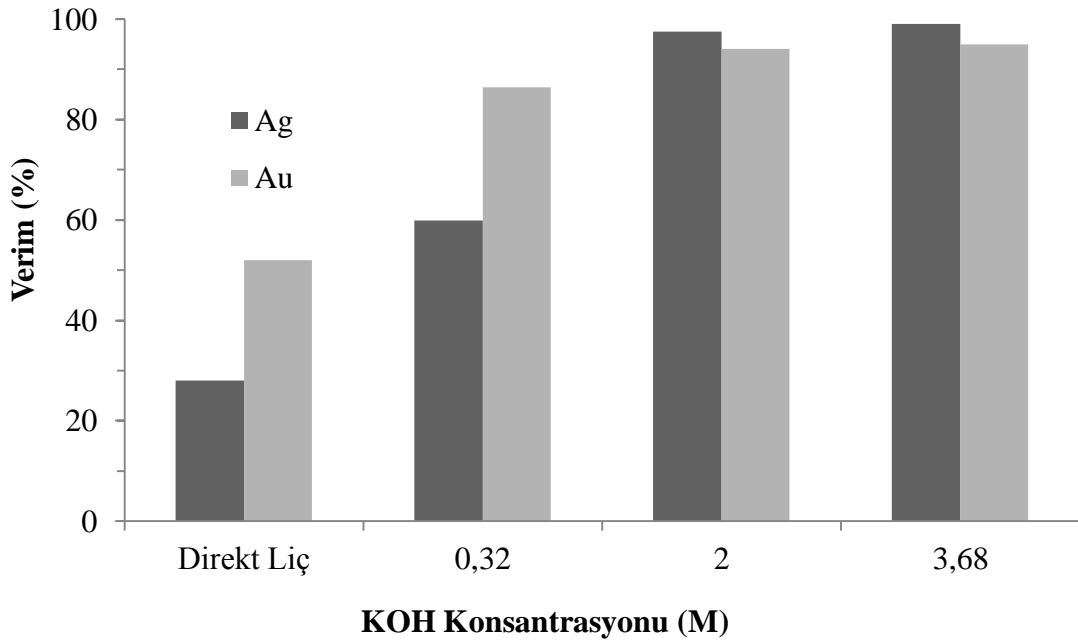
Şekil 106. NaOH+CN liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntüsünde a) Fe oksit/hidroksitler, kil ve karbonatların görünümü, b) Aglomera kil içerisindeki Pb fazlı akantit karışımı

3.6. KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Etkisi

3.6.1. KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Kesikli Testleri

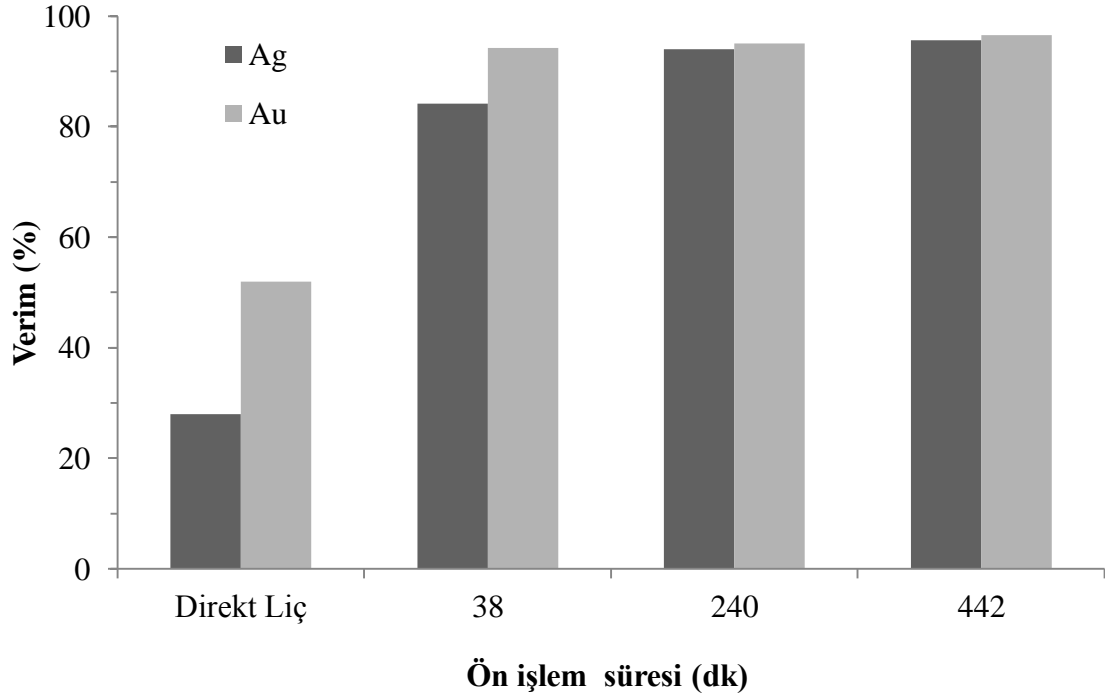
KOH ortamında yapılan alkali ön işlem testleri %20 katı oranında su ceketli beherlerde gerçekleştirilmiştir. Alkali konsantrasyonu, alkali süresi ve alkali ön bozundurma sıcaklığının siyanürleme performansına etkisi incelenmiştir. Siyanürleme testleri %33 katı oranında, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, pH= 11'de ve 24 saat ve oda sıcaklığında mekanik karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 107'de görüldüğü üzere, alkali ön işlem prosesinde sıcaklık 57,5°C'de ve alkali ön işlem süresi 240 dakika olarak sabit tutulduğunda, alkali ön işlem sonrası siyanürleme prosesinde altın ve gümüş verimleri direk siyanürleme testleri ile kıyaslandığında artmaktadır. KOH konsantrasyonu 3,68 M'a yükseldiğinden Ag verimi %28'den %90'a ve Au verimi %52'den %95'e çıkmıştır.



Şekil 107. Alkali konsantrasyona bağlı Au/Ag verimleri (Alkali işlem: 57,5°C, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

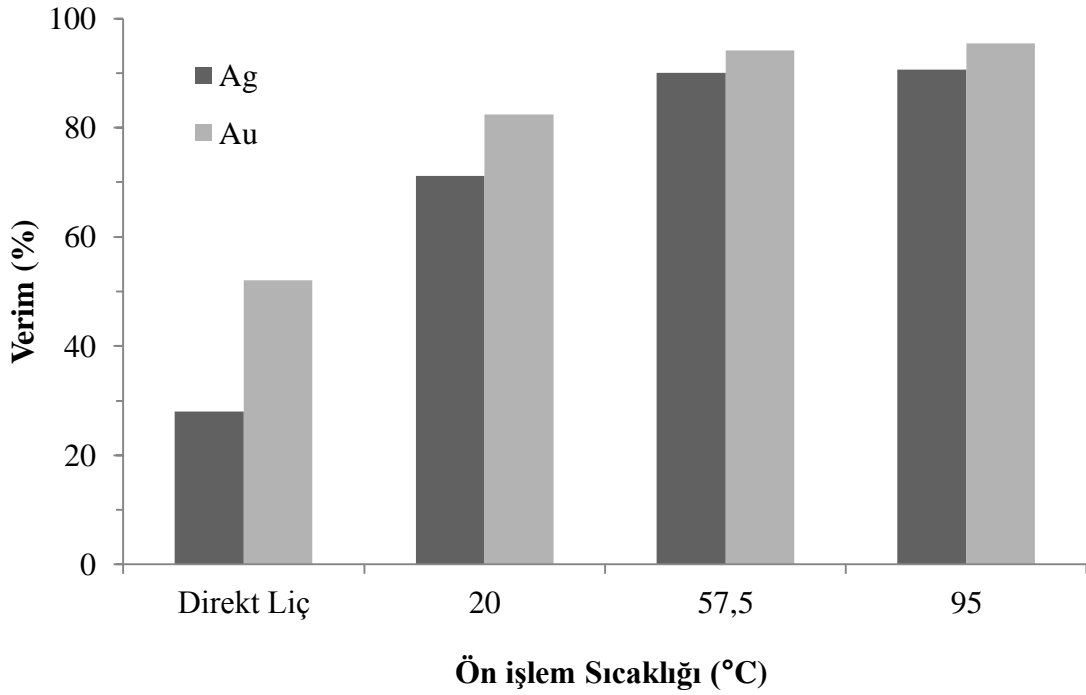
KOH ön işlem zamanına bağlı olarak alkali ön işlem şartları; 57,5°C’de ve 2 M’de sabit tutulduğunda ve ön işlem süresi 0–38–240–442 dakika olacak şekilde liç işlemi gerçekleştirildikten sonra siyanürleme testleri yapılmış ve sonuçta; Ag %99’a, Au ise %96 verime yükselmiştir (Şekil 108).



Şekil 108. Alkali ön işlem süresine bağlı Au/Ag verimleri (Alkali işlem: 57,5°C, 2M KOH; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

Alkali ön işlem sıcaklığının Au/Ag verimlerine etkisini incelemek amacıyla, KOH konsantrasyonu 2M, alkali işlem süresi 240 dakika olarak sabit tutulmuştur. Alkali işlem ve ardından gerçekleştirilen siyanürleme işlem şartları da diğer parametrelerde olduğu gibi seçilmiştir.

Şekil 109’a göre alkali ön işlem sıcaklığı arttıkça, Au verimi %95’e ve Ag verimi de %90’a ulaşmakta olduğu görülmektedir.



Şekil 109. Alkali ön işlem sıcaklığının Au/Ag verimlerine etkisi (Alkali işlem: 2 M KOH, 240 dk.; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

Sonuç olarak; cevherin direkt siyanür liçi ile Au ve Ag'ün düşük % kazanım verimleri (% Au/Ag <90) nedeniyle refrakter karakterli olduğu düşünülmekte olup, bu amaçla yapılmış karakterizasyon çalışmalarından da Au ve Ag mineral yapıları belirlenmiştir. Refrakter özelliğin; giderilmesine yönelik olarak belirlenmiş alkali ön işlem proseslerinden diğer bir alkali ortamın KOH olmasına karar verilmiştir. Alkali konsantrasyonu, alkali sıcaklığı, alkali süresi gibi farklı alkali parametre çalışmalarının uygulandığı, kesikli deneylerde; alkali ön işlemler sonrasında gerçekleştirilen siyanür liçlerinde % Au/Ag verimlerinin %90–95 civarına ulaştığı sonucuna varılmaktadır.

3.6.2. KOH ile Alkali Ön Bozundurma'nın Deneysel Tasarımı

KOH ön işleminin ardından uygulanan siyanürleme işleminin Au/Ag % kazanım verimliliği üzerine etkisinin düşük deney sayısı, ekonomiklik ve zaman gibi pek çok olumlu etki göz önüne alınarak optimum şartlarının belirlenebilmesi amacıyla deney tasarım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 50. Au–Ag için deneysel tasarım ve elde edilen verimler

Deney No	Konsantrasyon mol/L	Sıcaklık °C	Süre Dakika	Siyanürleme Verimi, %	
				Au	Ag
1	1	35	120	78,45	46,07
2	3	35	120	89,14	71,35
3	1	80	120	87,35	74,87
4	3	80	120	88,22	72,22
5	1	35	360	79,35	46,55
6	3	35	360	88,08	78,49
7	1	80	360	89,06	81,92
8	3	80	360	87,90	77,65
9	0,32	57	240	80,51	50,00
10	3,68	57	240	85,34	82,78
11	2	19	240	83,34	58,05
12	2	95	240	88,38	81,01
13	2	57	38	86,57	74,85
14	2	57	442	89,37	77,85
15	2	57	240	91,20	79,64
16	2	57	240	88,12	79,17
17	2	57	240	88,76	80,35
18	2	57	240	90,30	80,87
19	2	57	240	85,25	79,55
20	2	57	240	85,02	80,81

Alkali ön işleminin siyanürleme ve dolayısıyla % Au/Ag kazanımlarına etkisi belirlenebilmesi amacıyla, alkali parametrelerinin değişimi incelenmiştir. Bu parametreler; alkali KOH konsantrasyonu, alkali sıcaklığı ve alkali süresidir. Sonuçta, belirlenmiş olan dizayn parametrelerine göre uygulanmış alkali ön işlem ve siyanürleme sonucunda Au/Ag % kazanım verimleri Tablo 50’de verilmekte olup Au %78–91 arasında kazanılmıştır.

Minitab programında belirlenmiş parametreler ve sonucunda elde edilmiş verimler programa yüklenmiştir. Programdan tahmin edilen regresyon katsayıları, sabit ve parametrelerin katsayıları gibi sonuçlar ve R^2 (80,1) – düzeltilmiş R^2 (72,9) değerleri elde edilmiştir (Tablo 51).

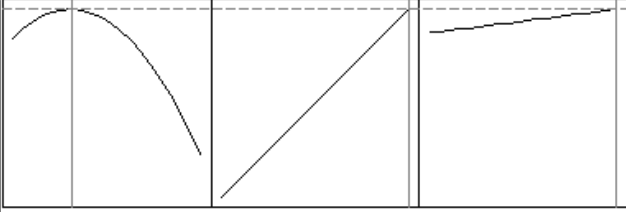
Tablo 51. Au için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit	58,6368	4,22782	13,869	0,000
Konsantrasyon	14,9633	2,62671	5,697	0,000
Sıcaklık	0,3036	0,06282	4,833	0,000
Süre	0,0036	0,00421	0,861	0,404
Konsantrasyon*Konsantrasyon	-1,6679	0,48731	-3,423	0,004
Konsantrasyon*Sıcaklık	-0,1095	0,02933	-3,733	0,002
S= 1,867	R²= %80,1	R² (Düzeltilmiş)= %72,9		

Yukarıda elde edilmiş tabloya göre bir model oluşturulmuştur. Bu model, (K= Konsantrasyon, S= Sıcaklık, P= Periyot–süre);

$$Y = 58,6368 + 14,9633 K + 0,3036 S + 0,0036 P - 1,6679 K^2 - 0,1095 KS \text{ dir.}$$

Optimizasyon çalışmalarında; K= 1,36 M KOH konsantrasyonu, S= 95°C alkali sıcaklığı ve P= 442 dakika alkali süresi ile tahmin edilen % Au yanıtı= 92, 2474 ve istenilebilirlik ve kompozit istenebilirlik: 0,91961’dir. Altının varyans analizi de Tablo 52’de verilmiştir (Şekil 110).

Optimal D 0,91961	Hi Cur Lo	KONSANTR 3,6818 [1,3628] 0,3182	SICAKLIK 95,3403 [95,3403] 19,6597	SURE 441,8151 [441,8151] 38,1849
Au Targ: 99,0 y = 92,2474 d = 0,91961				

Şekil 110. KOH liçi – Au optimizasyon sonuçları

Tablo 52. Au için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması	F	P
Regresyon	9	195,80	195,80	39,159	11,24	0,000
Lineer	3	106,41	126,59	42,195	12,11	0,000
İkinci derece	3	40,82	40,82	40,822	11,71	0,004
Etkileşim	3	48,56	48,56	48,561	13,93	0,002
Artık hata	10	48,79	48,79	3,485		
Uyum eksikliği	5	16,29	16,29	1,810	0,28	0,954
Saf hata	5	32,49	32,49	6,499		
TOPLAM	19	244,58				

Kontur grafikleri incelendiğinde; öncelikli olarak; her bir grafikte 1 parametrenin orta değeri alınmış diğer iki parametrenin durumuna göre % Au kazanım verim değerlerine etkisi veya istenen verimlerde hangi parametrelerin olması gerektiği hakkında bilgi vermektedir.

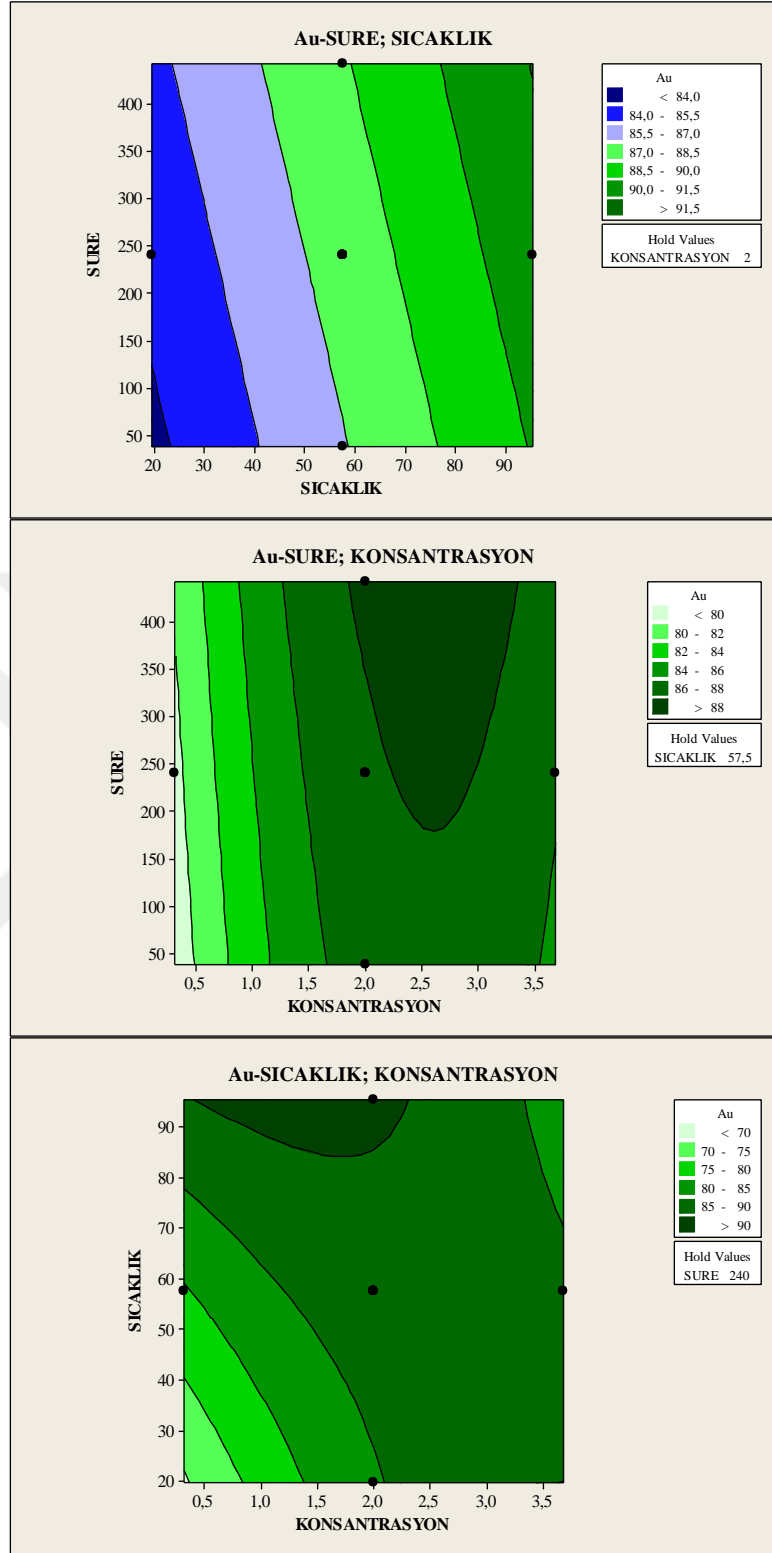
Konsantrasyon–sıcaklık ilişkisi kontur grafiğinde; süre 240 dakika olarak sabit tutulmaktadır. KOH alkali ortamında ve sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali ön işlem deneylerinin ardından gerçekleştirilen siyanürleme şartları; 24 saat siyanür süresi, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonu ve oda sıcaklığıdır. Elde edilen verimlere göre; çizdirilmiş kontur

grafisinde; sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça veriminde yükseldiği lineer bir artış sözü konusu olurken, 3 M konsantrasyon miktarından ve 80°C'yi aşınca bu lineer artış yerini çok az bir miktarda lineer azalmaya bırakmaktadır. En yüksek Au % kazanma veriminin (Au >90) parametreleri 90–95°C ve 0,5–2,25 M KOH konsantrasyonu ile sağlanırken, en düşük verimler ise (70 < % Au kazanım verimi < 75); 20–40°C'de 0,30–0,80 M KOH konsantrasyonlarında elde edilmektedir.

Konsantrasyon–süre arasındaki kontur grafisinde, sıcaklık 57°C olarak sabit tutulmaktadır, bu iki parametre arasında tam bir ilişki olduğu söylenemezken, en yüksek Au % kazanım verimleri (Au >88) birçok parametrede elde edilebilirken, bunlardan ikisi 1,8–3,4 M KOH konsantrasyonunda, 400 dakika süre ile veya 250 dakika alkali süresinin, 2,5 M KOH konsantrasyonunun ardından gerçekleştirilen siyanürleme sonrasında elde edilmektedir. Au % kazanım veriminin 80–86 arasında bulunabilmesi için konsantrasyonun 0,3–1,7 M KOH konsantrasyonunda olması gerekmektedir. Süre için ise tüm değerlerde bu verime ulaşılabildiği ve bu sebeple sürenin etkisinin bu iki parametre ilişkisini çok fazla değiştirmedeği görülmektedir.

Benzer olarak süre sıcaklık kontur grafisinde de; konsantrasyon değeri 2 M KOH konsantrasyonunda sabit tutulmuştur. Bu grafikte de % Au kazanım veriminin sıcaklık artışı ile arttığı, fakat sürenin etkili olmadığı görülmektedir.

Tüm bu kontör grafiklerine ek olarak; Au için tahmin edilen regresyon katsayısı tablosunda da Süre parametresinin P değerinin 0,404 olması, sürenin % Au kazanım verimlerinde etkisinin düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 111).



Şekil 111. Altın verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri

Minitab programında belirlenmiş parametreler ve sonucunda elde edilmiş verimler programa yüklenmiştir. Programdan tahmin edilen regresyon katsayıları, sabit ve parametrelerin katsayıları gibi sonuçlar, R^2 (79) ve düzeltilmiş R^2 (73,4) değerleri elde edilmiştir (Tablo 53).

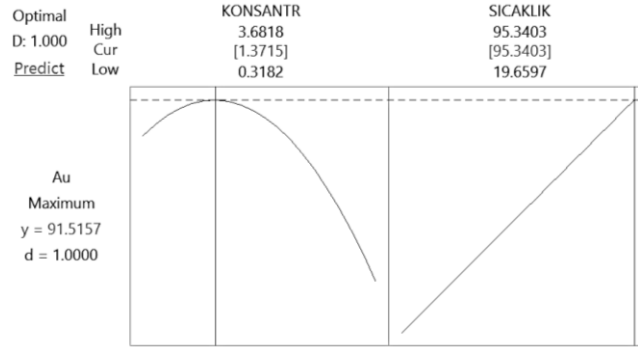
Buna göre bu iki parametrenin ilişkisini açıklayan model:

$Y = 59,51 + 14,96 K + 0,3036 S - 1,668 KK - 0,1095 KS$ olarak bulunmuştur (K= Konsantrasyon, S= Sıcaklık).

Optimizasyon çalışmalarında; K= 1,37 M KOH konsantrasyonu, S= 95°C alkali sıcaklığında ile tahmin edilen % Au yanıtı= 91,5157 ve istenebilirlik ve kompozit istenebilirlik: 1,000'dir. Altının yeni varyans analizi de Tablo 54'te verilmiştir (Şekil 112).

Tablo 53. KOH–Au için tahmin edilen 2. regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit	59,5066	4,06976	14,622	0,000
Konsantrasyon	14,9633	2,60394	5,746	0,000
Sıcaklık	0,3036	0,06227	4,875	0,000
Konsantrasyon*Konsantrasyon	-1,6679	0,48309	-3,453	0,004
Konsantrasyon*Sıcaklık	-0,1095	0,02908	-3,766	0,002
S= 1,851	$R^2 = \%79,0$	R^2 (Düzeltilmiş)= %73,4		



Şekil 112. KOH liçi – 2. Au optimizasyon sonuçları

Tablo 54. KOH–Au için 2.varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması	F	P
Regresyon	4	193,21		48,303	14,10	0,000
Lineer	2	103,83		51,916	15,16	0,000
Konsantrasyon	1	54,39		54,385	15,88	0,001
Sıcaklık	1	49,45		49,447	14,44	0,002
Kare (K*K)	1	40,82		40,822	11,92	0,004
İkinci derece (K*S)	1	40,82		40,822	11,92	0,004
Etkileşim	1	48,56		48,561	14,18	0,002
Hata	15	51,37		3,425	14,18	
Uyum eksikliği	10	18,88		1,888	0,29	0,955
Saf hata	5	32,49		6,499		
TOPLAM	19	244,58				

KOH liçi işleminin siyanürlemede elde edilen % gümüş kazanım verimleri deneysel tasarım deney parametreleri Tablo 50’de görüldüğü üzere Ag kazanım verimleri %46–82 arasında değişmektedir. Parametreler Au deneylerinde belirtildiği şekilde gerçekleşmekte olup, Minitab’ da hazırlanan bu parametreler ve kazanılmış verimler programa yüklenince,

tahmin edilen regresyon katsayıları, sabit ve parametrelerin katsayıları gibi sonuçlar, R^2 (95,8) ve düzeltilmiş R^2 (93,9) değerleri şu şekildedir (Tablo 55).

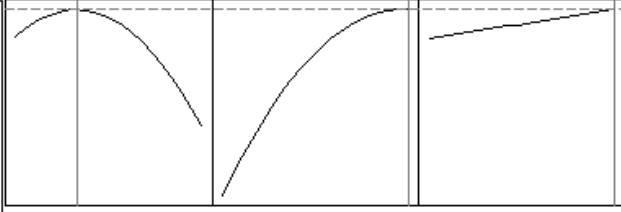
Tablo 55. KOH–Ag için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit	–45,9656	8,33223	–5,517	0,000
Konsantrasyon	48,2067	4,22757	11,403	0,000
Sıcaklık	1,9307	0,20502	9,417	0,000
Süre	0,0153	0,00676	2,270	0,041
Konsantrasyon*Konsantrasyon	–4,9994	0,78575	–6,363	0,000
Sıcaklık*Sıcaklık	–0,0077	0,0015	–4,950	0,000
Konsantrasyon*Sıcaklık	–0,3563	0,04710	–7,565	0,000
S= 2,998		$R^2= \%95,8$		R^2 (Düzeltilmiş)= $\%93,9$

Bulunmuş olan modelin denklemi, (K= Konsantrasyon, S= Sıcaklık, P= Periyot–süre);

$Y = -45,9656 + 48,2067 K + 1,9307 S + 0,0153 P - 4,9994 K^2 - 0,0077 S^2 - 0,3563 KS$ dir.

Bu denklem sonucunda; K= 1,430 M KOH konsantrasyonu, S= 95 °C ve P= 442 dakikadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen tahmini % yanıt Ag= 85,1904, bulunan değerlerin istenilebilirlik ve kompozit istenilebilirliği ise 0,83560 olarak gerçekleşmiştir. Ag için varyans analizi Tablo 56’da gösterilmektedir (Şekil 113).

Optimal D 0,83560	Hi Cur Lo	KONSANTR 3,6818 [1,4298] 0,3182	SICAKLIK 95,3403 [95,3403] 19,6597	SURE 441,8151 [441,8151] 38,1849
Ag Targ: 99,0 y = 85,1904 d = 0,83560				

Şekil 113. KOH liçi – Ag optimizasyon sonuçları

Tablo 56. KOH–Ag için varyans analizi

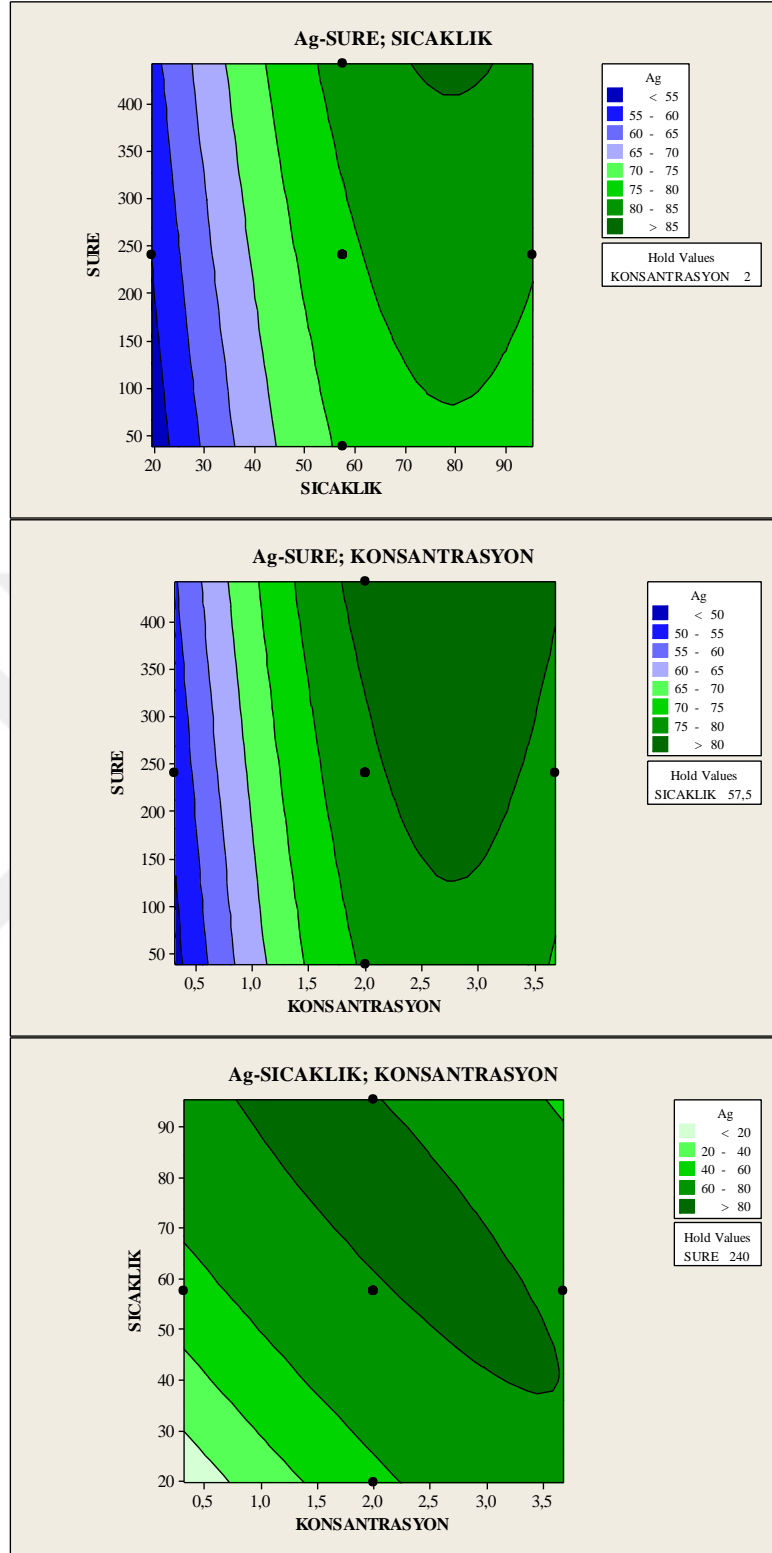
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması	F	P
Regresyon	7	2685,67	2685,67	447,611	49,81	0,000
Lineer	3	1634,22	1513,34	504,448	56,14	0,000
İkinci derece	3	537,20	537,20	268,602	29,89	0,000
Etkileşim	1	514,24	514,24	514,242	57,23	0,000
Artık hata	12	116,82	116,82	8,986		
Uyum eksikliği	7	114,29	114,29	14,286	28,22	0,001
Saf hata	5	2,53	2,53	0,506		
TOPLAM	19	2802,49				

Deneysel tasarım ile KOH ön işleminin siyanürlemeye etkisinin dolayısıyla Ag % kazanım verimlerine etkisi kontur grafiklerinden irdelenmektedir. İki değişken parametre ve bir sabit parametre ile siyanür prosesi ile verimi etkilemektedir. Bu kontur grafiklerinden sıcaklık–konsantrasyon grafiğinde, süre 240 dakikada sabit olarak alınmaktadır. Ag veriminin en yüksek olduğu noktalar, lineere olarak değişmekte olup, Ag % kazanım verimi >80 için, sıcaklık 80°C’de 2 M KOH konsantrasyonunda, 60°C’de 3 M KOH konsantrasyonunda 95°C’de yaklaşık 1M KOH konsantrasyonunda yani

parametrelerin birbirinin tersi şekilde olduğunda verimlerin en yüksek olduğu bulunmaktadır. Ag %20–40 verimlerinin 30°C’de yaklaşık 0,5 M alkali işlem olarak uygulandığında ardından gerçekleştirilen siyanürün verime etkisi belirtildiği gibi olmaktadır.

Alkali süre–konsantrasyon grafikleri incelendiğinde ise; sıcaklık 57°C’de sabit tutulmaktadır. En yüksek Ag verimleri 2–3,5 M KOH konsantrasyonlarında ve sürenin yaklaşık 120–420 dakika arasında olduğu bölgede Ag % kazanım verimleri >80’dir. Bu grafikte en düşük verim aralığı %40–60 kazanımında gerçekleşmekte olup, bu düşük verimlerde süre çok etkili değildir. Konsantrasyon ise 0–0,80 M KOH konsantrasyon değer aralığında bu verimler elde edilir. Yoğun olan % Ag kazanım verimleri ise 0,8 M KOH konsantrasyonunda ve 40–420 dakika gibi büyük bir verim alanını kapsamaktadır.

Süre–sıcaklık grafiklerinde ise konsantrasyon 2 M KOH konsantrasyonunda sabit olup, süre konsantrasyon eğrisine benzerlik göstermektedir. Yani % Ag >80 için yaklaşık 58–95°C alkali sıcaklığı aralığında ve 100–420 dakika alkali süresinde bu verime ulaşılabildiği, 40–60 Ag % kazanım verimleri de 30°C’ye kadar tüm sürelerde elde edilebilir. 30–95°C alkali sıcaklığında benzer şekilde çoğu alkali sürelerinde 60 < % Ag <80 % kazanım verimi elde edilebilmektedir (Şekil 114).

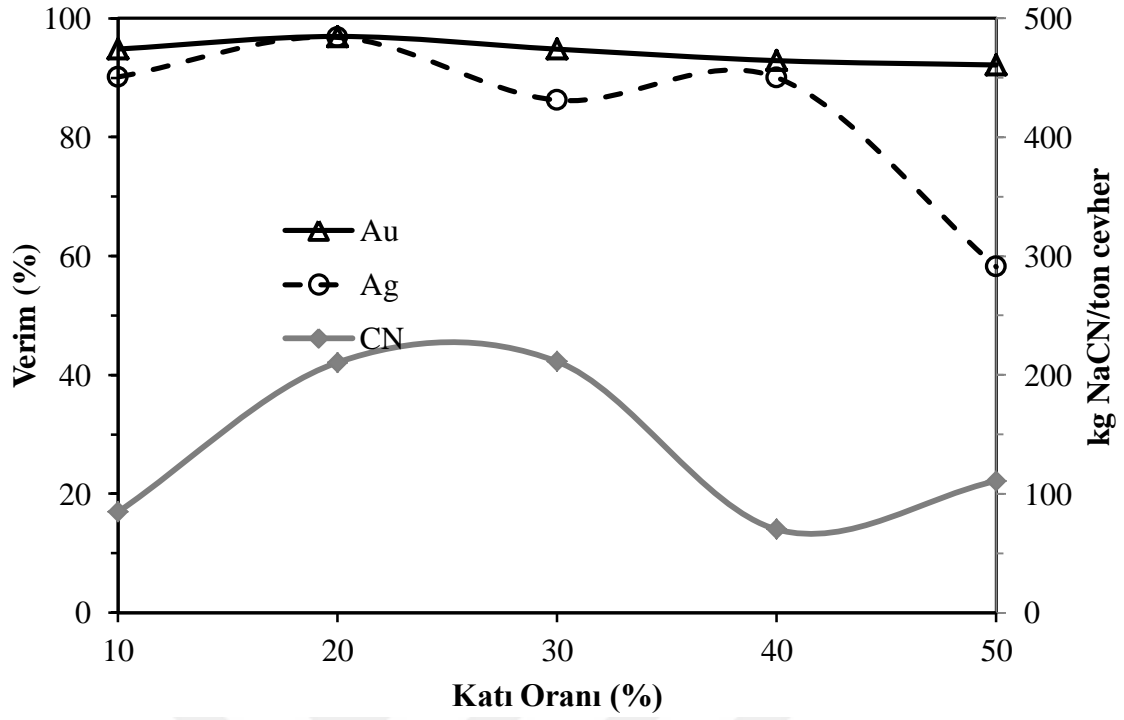


Şekil 114. Gümüş verimlerinin deney şartlarına göre kontur grafikleri

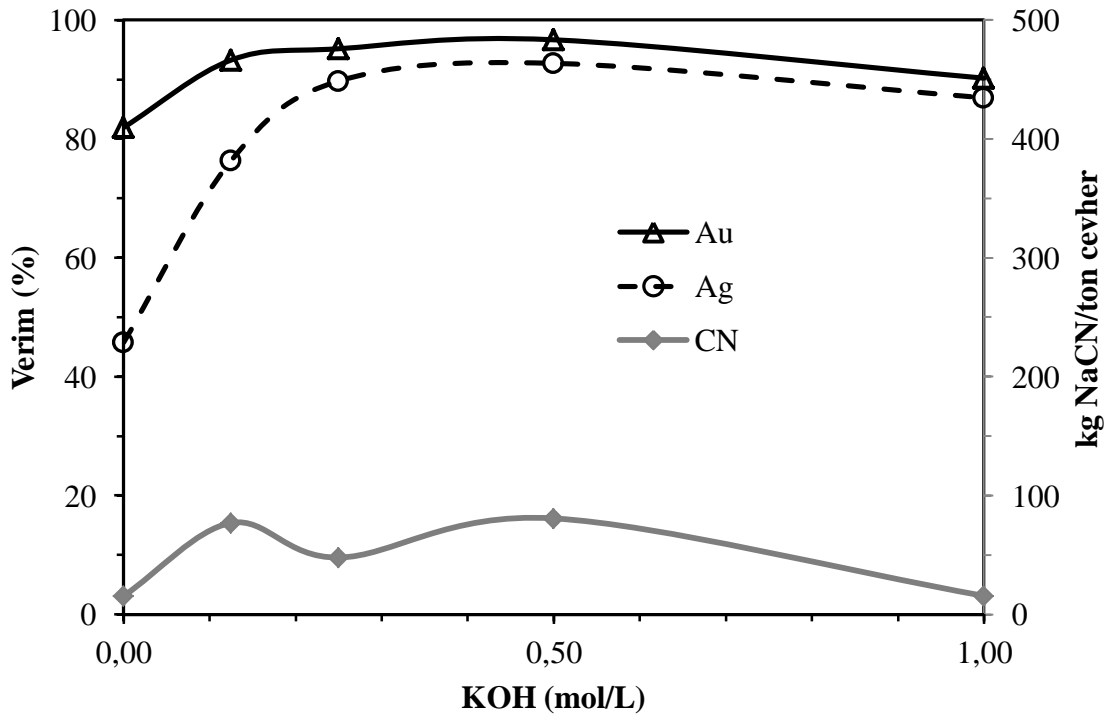
3.6.3. KOH ile Alkali Ön Bozundurmanın Sürekli Testleri

Bu çalışma KOH alkali ortamında ön işlem ve siyanürleme prosesi uygulamaları sonucunda elde edilen Au/Ag % kazanım verimlerine etkilerini ayrıntılı olarak incelemek için yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda % Au/Ag kazanım verimleri Şekil 115'de verilmektedir. Deneylerden elde edilen altın ve gümüş kazanımları %92–96 Au ve %58–96 Ag verimlerinin gerçekleştiği görülmektedir. Bu verimler altın açısından çok fazla bir farklılık yaratmamakla beraber, gümüş kazanımı açısından çok önemlidir. En yüksek gümüş veriminin gerçekleştiği katı oranı %20 katı oranı olup, bu katı oranının % Au/Ag verimleri NaOH alkali ön işlemindeki gibi en yüksek seviyeye ulaşırken, bu katı oranından %50 katı oranına doğru Au'da lineer bir azalış, Ag'de ise dalgalanma şeklinde verim düşüşü olduğu görülmektedir. %50 katı oranındaki verimlerdeki özellikle de gümüş kazanımındaki düşme eğilimi, diğer alkali sonuçlarında da yaşanmıştır. Bu verim düşüşünün sebebi, katı miktarının artmış olmasının ortamda bulunan siyanürün altın yüzeyine gümüşten daha hızlı ulaşip reaksiyon vermesinden kaynaklanabileceği olarak yorumlanabilir. Özellikle NaOH alkali ortamı ile benzer verimler elde edilirken, kireçli alkali ön işlem sonuçlarından daha yüksek verimlerin elde edildiği aşikârdır. Siyanür tüketimleri açısından da, benzer katı oranlarında tüketimlerin arttığı gözlenirken, genel tüketim değerinin ise; 70–210 kg NaCN/ton cevher arasında değişkenlik göstermektedir.

KOH konsantrasyon miktarının incelendiği Şekil 116'da; altının % kazanımı %81–96 ve gümüşün de %45–92 olduğu görülmektedir. Altın verimi açısından en yüksek kazanımın olduğu konsantrasyon 0,5 M KOH konsantrasyonu ile direkt siyanürleme deneyleri ile kıyaslandığında, yaklaşık %16 civarında artış göstermiştir. Ag veriminde ise aynı konsantrasyonlarda %45 civarında artış vermektedir. Bu parametrelerde siyanür tüketimleri hafif dalgalanma gösterip, 15–80 kg NaCN/ton cevher arasında tüketim söz konusudur. En yüksek kazanımın gerçekleştiği konsantrasyonda siyanür tüketim miktarının yüksek oluşu da dikkat çekicidir.

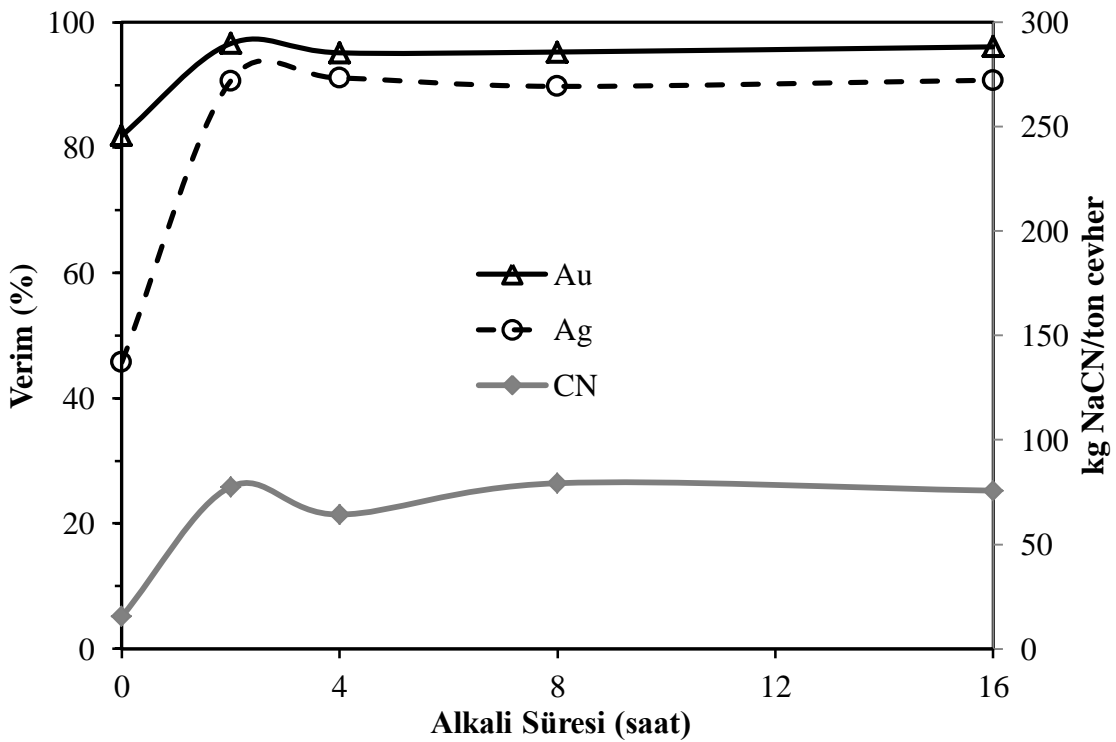


Şekil 115. % Katı oranının % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C)



Şekil 116. Alkali (KOH) konsantrasyonunun Au /Ag kazanımı üzerine etkisi (%10 katı, Alkali ön işlem şartları: 80°C, 8 saat; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L, 60°C)

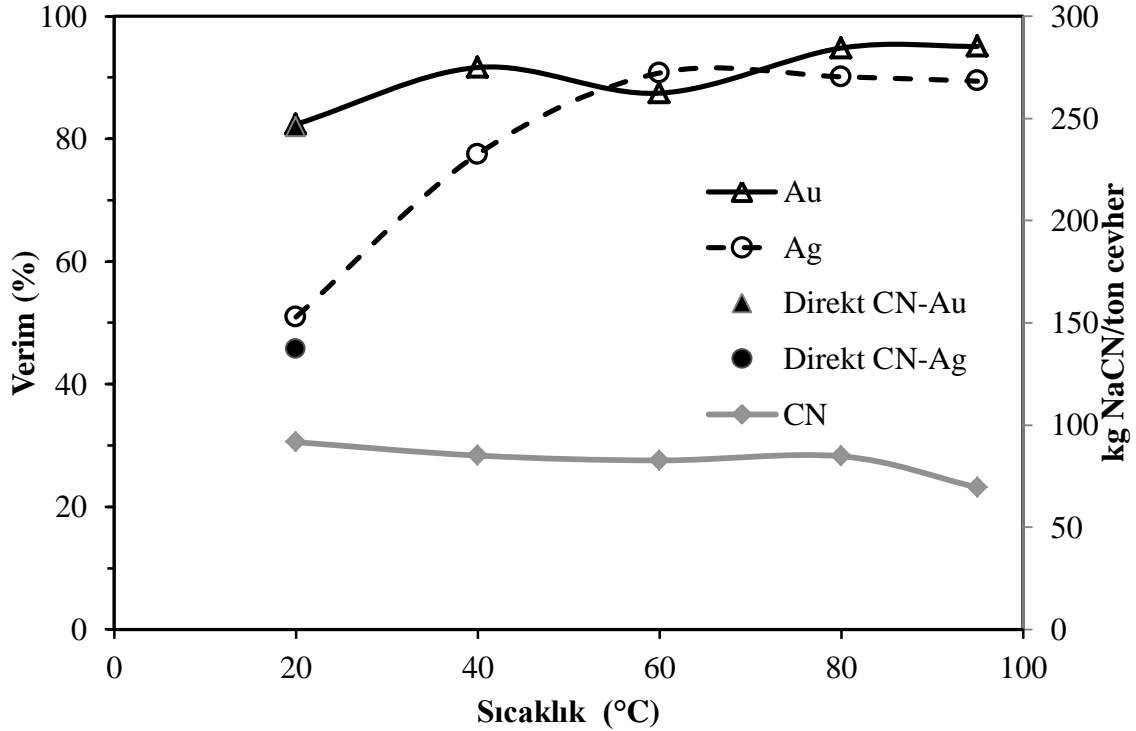
Alkali ön işlem uygulama süresi araştırmaları, Şekil 117’de sunulmuştur. Bu deney uygulamalarında, altın %81–96 arasında gümüş % kazanımları ise %45’ten %91’e kadar ulaşmıştır. Özellikle gümüş kazanım verimlerinde, siyanürleme prosesi sonrası önemli sonuçlara ulaşmaktadır. Bu durumun özellikle ince cevher yapısında serbestlemiş jarositik yapılı Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit içeren gümüşün alkali bozunma sonucu siyanür ile kazanımından kaynaklandığı düşünölmektedir. Alkali süresi ile siyanür tüketimi artmış (2 saatte) ve daha sonra ise artış yaklaşık aynı değerlerde (15–79 kg NaCN/ton cevher) kalmıştır.



Şekil 117. Alkali işlem süresinin siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi, (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Siyanürlemede alkali ön işlem sıcaklığının etkisinin araştırılması amacıyla, farklı alkali ön işlem sıcaklıkları denenmiştir (Şekil 118). Au verimlerinin direkt siyanürleme prosesi ile kıyaslandığında %15 civarında artışa sahip olduğu, bu artışın Ag kazanımında ise %45 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu parametrenin de altın kazanımında etkisi olmasına rağmen, gümüş özellikle de jarositik yapılı gümüş mineralinin bozunup siyanür ile kazanılmasında önemli bir parametredir. Alkali sıcaklık farklılığı, siyanür tüketimine

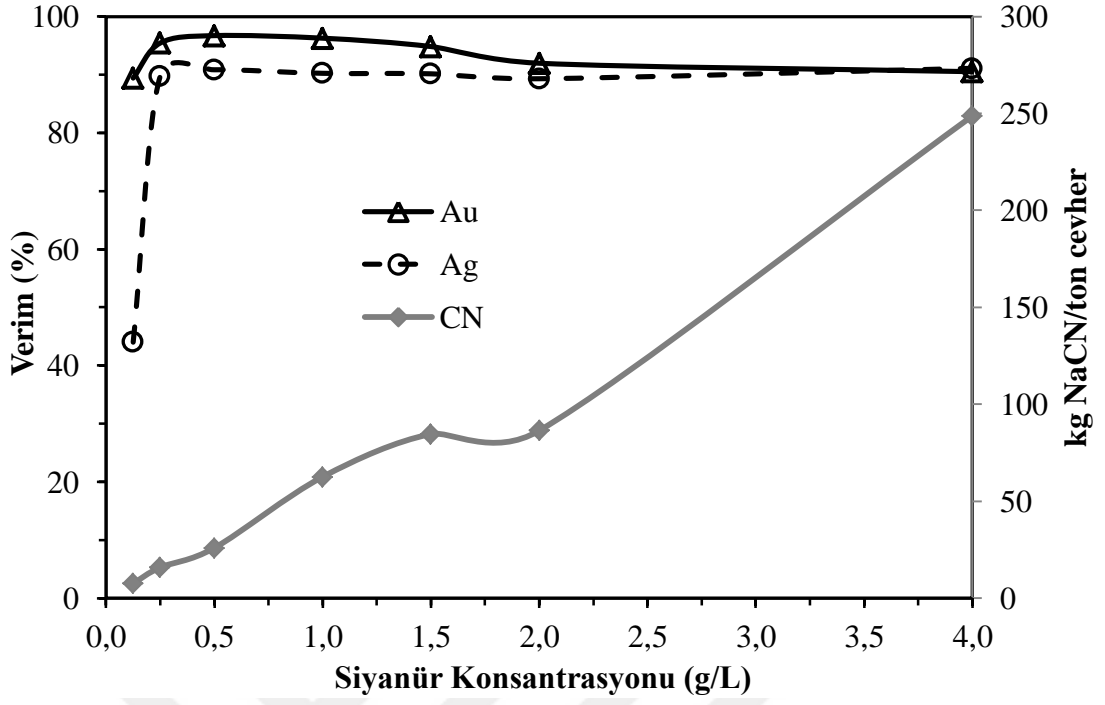
etkisi etmemekte hatta 95°C sıcaklıkta tüketim düşmektedir, genel tüketim eğilimi 69–91 kg NaCN/ton cevherdir.



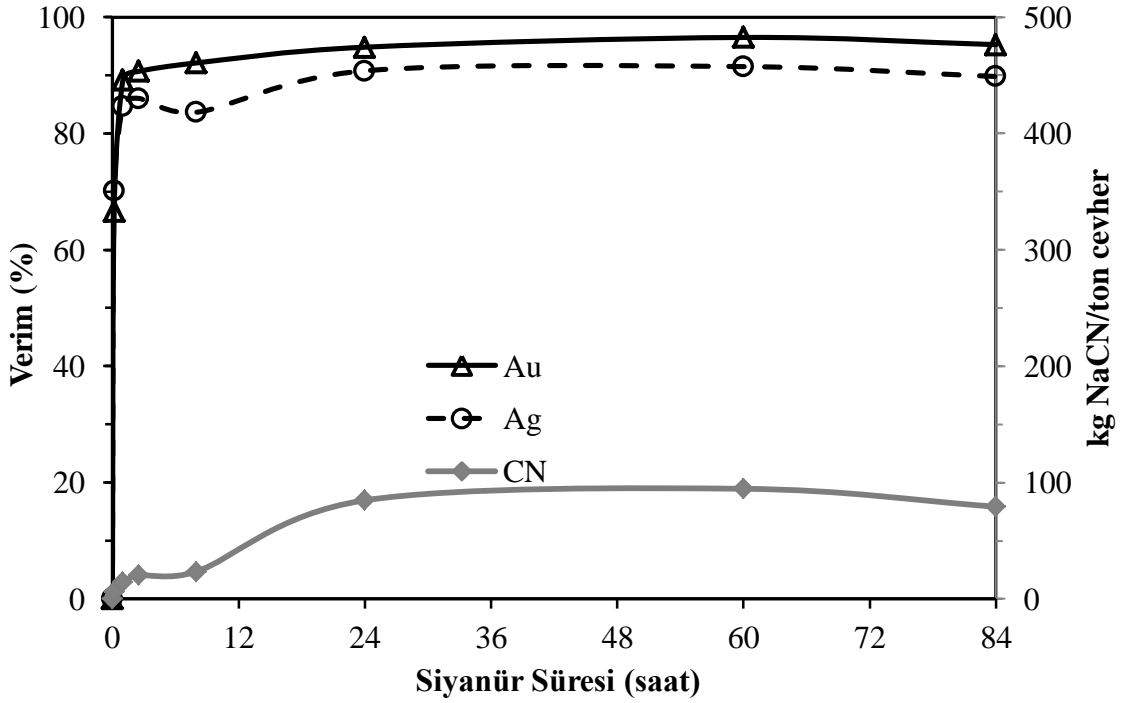
Şekil 118. Alkali işlem sıcaklığının siyanürlemede % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 8 saat, 1M KOH; Siyanürleme şartları: 24 saat, 1,5 g/L NaCN, 60°C)

Siyanür konsantrasyon miktarının araştırıldığı 7 farklı deneyde ise (Şekil 119); altının kazanım verimleri %89–96 civarındayken, gümüşün verimleri %45–91 arasında değişmektedir. Siyanür konsantrasyonunun 0,125 g/L NaCN olduğu konsantrasyon dışında deneylerde hemen hemen yakın değerlere ulaşılmıştır. Siyanür konsantrasyonları ile siyanür tüketim artışı lineer olarak 7–248 kg NaCN/ton cevhere kadar artmaktadır.

Siyanür işlem süresinin araştırıldığı deneylerde (Şekil 120); Au/Ag kazanım verimlerinde artışlar olduğu görülmüştür. Altın için 24 saatten sonra verimi sabit hale gelmektedir. Gümüş için ise yüksek verimlere daha kısa sürede ulaşılabildiği görülmektedir. Ancak Au/Ag kazanımı birlikte değerlendirildiğinde 24 saatlik siyanürleme süresinin yeterli olabileceği söylenebilir. Siyanür tüketimi, 8 saatten itibaren artmaya başlamıştır. 60–84 saat arasında çok az (5 kg NaCN/ton cevher) düşmüş olup tüketimin genel trendi 6–94 kg NaCN/ton cevher arasında gerçekleşmektedir.

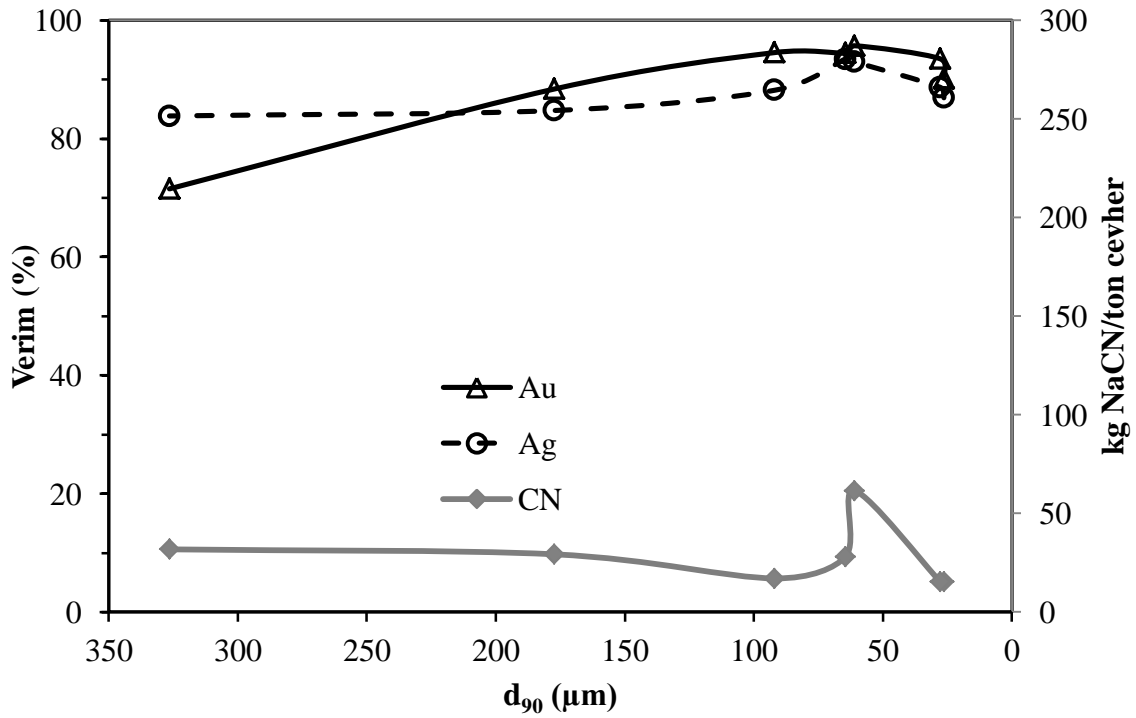


Şekil 119. Alkali işlem sonrası siyanür miktarının %Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60°C)



Şekil 120. Alkali işlem sonrası siyanürleme süresinin % Au–Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C)

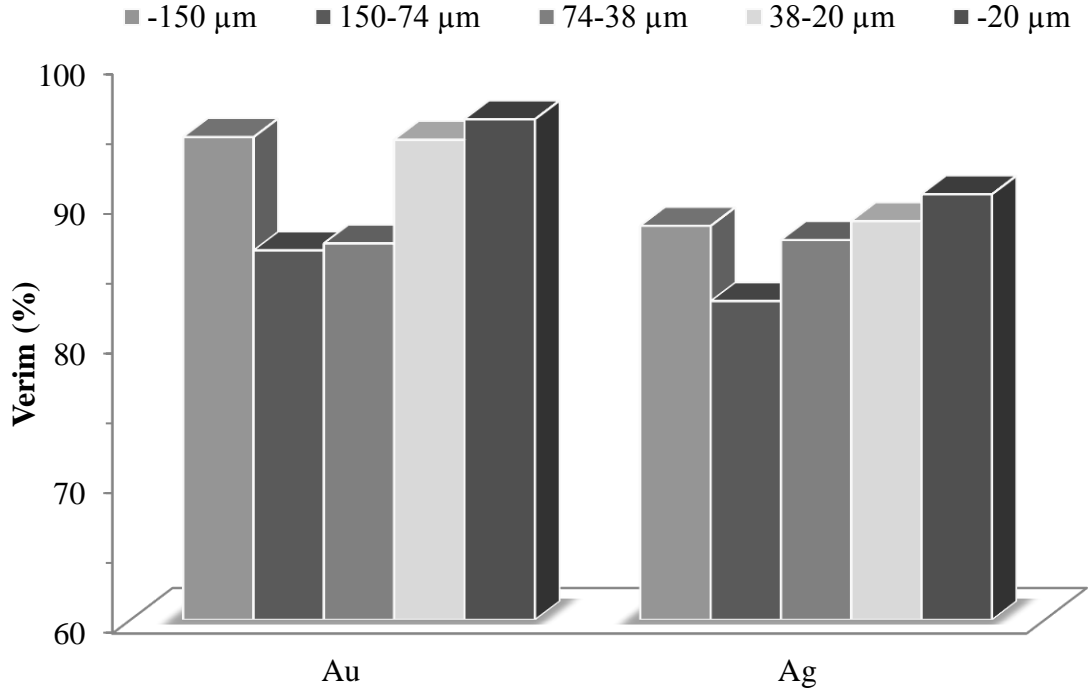
Öğütme sürelerinin Au/Ag % kazanım verimlerine etkisinin incelenmesi amacıyla; yapılan deneylerin sonuçları Şekil 121’de verilmektedir. Bu deneylerde; alkali ortam olarak NaOH’in uygulandığı deneylerdeki gibi en yüksek verimlere d_{90} ’ı 60–64 μm (5 ve 7 dakika) ve daha küçük olan diğer tüm öğütmelerde ulaşılabilir. Altın ve gümüşün % kazanım verimleri; %71–95 Au ve %83–93 Ag olarak değişmektedir. $d_{90}= 27 \mu\text{m}$ (7 dakika) olan deneyde siyanür tüketiminde artış gözlenirken diğer deneylerdeki tüketimler birbirlerine yakın değerlerde gerçekleşip, genel olarak siyanür 15–61 kg NaCN/ton cevher olarak tüketilmiştir.



Şekil 121. KOH ön işleminde öğütme süresinin siyanürlemede % Au/Ag verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat)

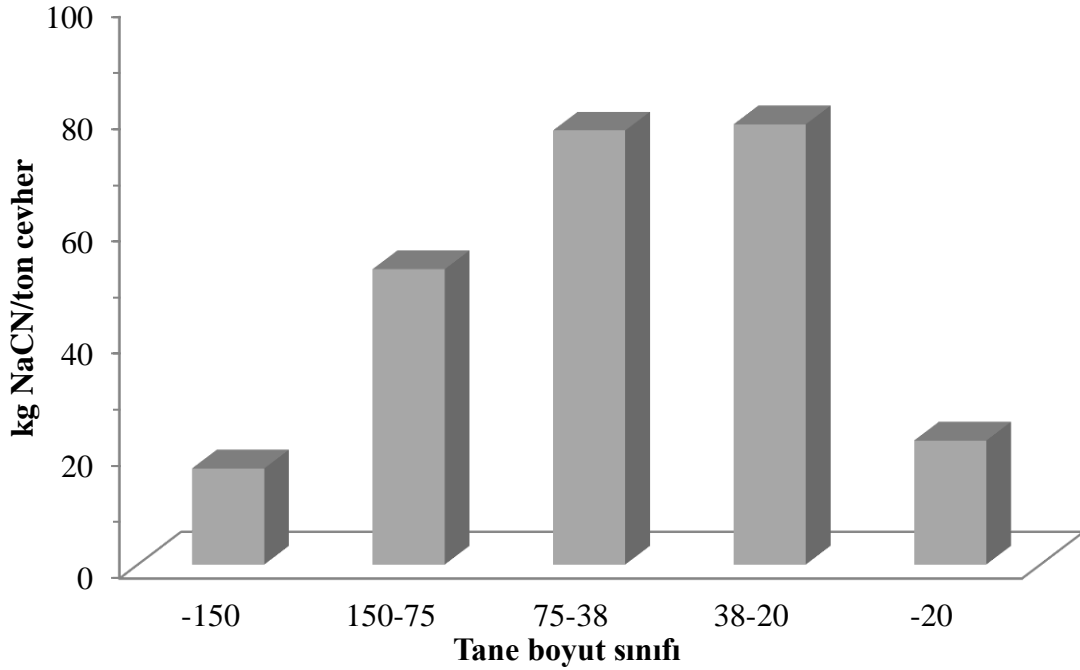
Şekil 122’de verilmiş olan – 150 μm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre – 150 μm , 150–74 μm , 74–38 μm , 38–20 μm ve – 20 μm boyutlarına ayrılmış olan 4 farklı ürün, alkali KOH ön işlem prosesi sonrası siyanürleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu elde edilmiş ürünlerin $d_{90}= 91 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur (Tablo 29 ve 30). Altın ve gümüş % kazanım verimleri boyutlara göre çok fazla farklılık göstermemekle beraber; 38–20 μm ve – 20 μm boyutlarında altın ve gümüş % kazanım verimleri az bir

miktar artmıştır. Özellikle – 20 µm tane boyutlarında gümüşün % kazanımındaki iyileşmenin sebebi bu boyutta serbestleşmiş yüzeyinin artması (Tablo 35) ile beraber alkali ön işlem ile bozulan gümüşün kazanımındaki artış sebebi ile olduğu muhtemeldir.



Şekil 122. –150µm boyutuna öğütülmüş cevherin tane boyut fraksiyonlarına göre alkali ön işlem sonrasında siyanürlemede % Au/Ag verimlerinin değişimi (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat)

Şekil 123’de ise tüm öğütme fraksiyonlarına göre siyanür tüketimleri de incelenmiştir. En yüksek siyanür tüketiminin 75–38 µm ve 38–20 µm tane boyutlarında olduğu bu fraksiyonlarda tüketimin yaklaşık olarak 78 kg NaCN/ton cevher olarak gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 123. Tüm fraksiyonlara göre siyanür tüketimleri (Alkali ön işlem şartları: %10 katı, 1M KOH, 8 saat, 80°C; Siyanürleme şartları: 1,5 g/L NaCN, 60°C, 24 saat)

Sonuçta; alkali olarak KOH kullanıldığı ön işlem uygulaması ardından gerçekleştirilen siyanürleme işlemlerinde; çoğu parametre NaOH ile benzer sonuçlar vermiştir. % katı oranlarının etkisinin incelendiği testlerde; en iyi sonuçlar ise % 20 katı oranında elde edilmiştir. Bu katı oranında Au %90, Ag ise %95 verimlere ulaşmıştır. Bu katı oranından sonraki diğer deneylerde ise % kazanım verimleri düşüş eğilimi göstermiştir. Bu katı oranındaki siyanür tüketimi ise; en yüksek tüketimin olduğu deney olup, 1 ton cevher başına yaklaşık 210 kg NaCN olarak uygulanmıştır.

KOH'li alkali ortam miktarı arttıkça siyanürleme işleminden elde edilen elde edilen kazanım verimleri (Au %95 ve Ag %90) artmış ve bu yüksek değerlere ulaşıldıktan sonra verimler çok fazla değişiklik göstermemiştir. Siyanür tüketim miktarı ortalama (diğer alkalilerde olduğu gibi) 70–75 kg NaCN/ton cevher civarında seyretmektedir.

Alkali işlem süresi ile tıpkı alkali miktarındaki gibi Au/Ag % verimlerinde artış gerçekleşip daha sonra da birbirlerine yakın sonuçlarda devam etmiştir. Kazanım verimleri, Au için %90–95 ve Ag için ise %90'dır. Genel olarak, bu deney setlerinde siyanür tüketimi

de tüm alkalilerde olduğu gibi benzerlik göstermiş ve yaklaşık 80 kg NaCN/ton cevher civarına kadar tüketilmiştir.

Alkali sıcaklığının etkisinin çalışıldığı deneylerde ise; altın verimlerinde çok fazla bir değişim olmazken; gümüş için lineer bir artış söz konusudur. Verimler tıpkı alkali konsantrasyon miktarı ve alkali işlem süresindeki gibi Au için %95 ve Ag için ise %90 civarına ulaşırken, siyanür tüketimleri birbirlerine yakın değerlerde olup 90–95 kg NaCN/ton cevher olarak tüketim gerçekleşmiştir.

Siyanür konsantrasyonu ve siyanür tüketiminin etkisi araştırıldığında, tüm alkalilerde olduğu gibi, verimler arasında gözle görülür değişiklikler söz konusu olmayıp, yüksek verimler elde edilmiştir ve siyanür tüketimi ise konsantrasyon arttıkça en yüksek seviyeye (250 kg NaCN/ton cevher civarında) yükselmiştir.

Siyanür süresi yaklaşık 24 saatte yüksek kazanım verimlerine ulaşmış ve bu siyanür sürelerinden sonra çok fazla değişim izlenmektedir. Siyanür miktarı ise sürenin artışı ile çok fazla bir değişim izlenmemiş olup, ortalama 24 saatte 80–85 kg NaCN/ton cevher siyanür tüketimi mevcuttur.

Öğütme sürelerinde NaOH ile daha yakın verimlerin elde edildiği fakat alkali kireç deneyleri ile kıyaslandığında ise; verimin önemli derecede arttığı ve %95 Au/Ag verimlerine kadar ulaşıldığı, serbestleşmenin alkali ön işlemin etkisini arttırdığı sonucuna ulaşılmaktadır. Siyanür ortalama 15–20 kg NaCN/ton cevher olarak tüketilmiştir.

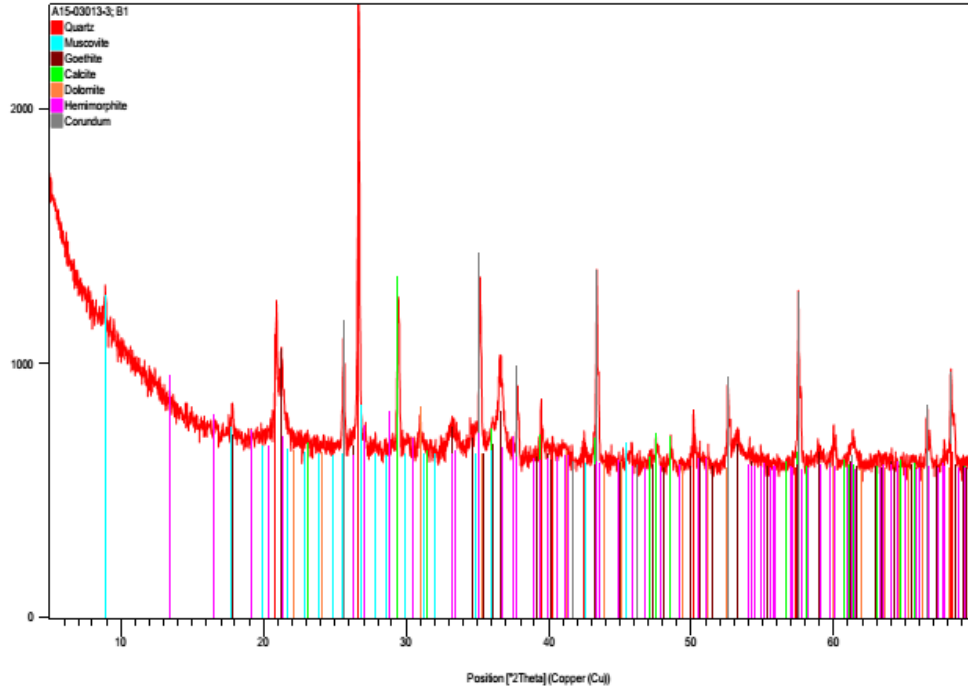
Tane boyut dağılımının incelendiği deneylerde ise; tane boyutu düştükçe altın ve gümüş minerallerinin serbest yüzeyleri artmakta ve söz konusu bu yüzeylere ulaşan alkali reaktifin cevherlerin bozundurması ile siyanürle % kazanım verimleri artmıştır. – 150 µm tane boyutunda Au ve Ag verimi 38–20 µm ve – 20 µm tane boyutunda en yüksek verimlere ulaşmış ve genel olarak Au'nın %90 ve Ag'ün %88–90'a ulaştığı gözlenmiştir.

Bu boyut dağılımı deneylerinde uygulanmış olan siyanür; ton cevher başına 17–78 kg NaCN olarak gerçekleşmektedir.

3.6.4.KOH ile Alkali Ön Bozundurma Sonrası Mineralojik Yapının Karakterizasyonu

KOH'li alkali ön işlem sonrası numunenin XRD difraktogramı verilmiş olup (Şekil 124), XRD incelemesi sonrası Rietveld yöntemi ile belirlenen mineral fazları ve % miktarlarının değişimleri Tablo 57'de sunulmuştur. Sonuçlar, ana cevher numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Cevher numunelerinden götitin ($\text{FeO}(\text{OH})$) %2,9 azaldığı görülmektedir. Benzer olarak hemimorfitinde ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %1,4 azalmış olduğu rapor edilmiştir. Beudantit ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) ve smitsonit (ZnCO_3) minerali ise XRD analizinde belirlenememiştir. Gang minerallerinin en yüksek miktarındaki mineral olan kuvars (SiO_2) %1,0, muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) %1,7 ve kalsit (CaCO_3) minerali %3,3 artış göstermiştir. Dolomit minerali ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) %2 azalırken, kaolinit mineraline ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) rastlanmamıştır. Amorf minerallerin ise; %8 artmış olması, alkali ön bozundurma işlemi ile mineral yapıların değiştiğini, yani mineraloid olarak ifade edilen minerale benzeyen formun artmış olduğunu gösterir.

KOH liçi ardından gerçekleştirilmiş siyanürleme işlemi sonrası kimyasal analizde; Au 8,60 gr/t'dan, KOH alkali ön işlem sonunda 7,64 gr/t'a ve siyanürleme işlemi sonucunda ise 1,12 gr/t'a kadar düşmüştür. Gümüş ise; alkali ön işlem sonucunda 180 gr/t ve siyanürleme sonucunda ise 31 gr/t Ag içeriği belirlenmiştir. Gerek alkali işlem sonrası gerekse ardından uygulanan siyanürleme işlemlerinde Zn ön işlem sonunda %3,25'e ve siyanürleme sonucu ise %2,98'e düşmüştür. Pb ve As de benzer olarak sırasıyla, alkali işlemde %2,16'ya ve %1,00'e düşerken, siyanürleme sonucunda %1,94'e ve %0,90'a düşmüştür (Tablo 58). Bu elementlerin azalmış olması ile XRD analizlerindeki çinko içerikli mineraller olan hemimorfitin azalması ve smitsonite rastlanmamasının yanı sıra kurşun ve arsenik içerikli beudantitin bulunmaması da kimyasal analiz ile XRD analizi sonuçlarının birbirlerini tamamladığını göstermektedir (Tablo 57, Şekil 124).



Şekil 124. KOH liçi ardından gerçekleştirilen XRD Analizi; (ACTLABS)

Tablo 57. Ana numune ile KOH liçi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD–Rietveld yöntemi ile belirlenen mineralojik bileşimlerinin karşılaştırılması

Mineral	% Miktar	
	Cevher	KOH liçi
Götit	24,3	21,4
Beudantit	3,7	–
Hemimorfit	2,9	1,5
Smitsonit	1,2	–
Kuvars	17,7	18,7
Muskovit	5,5	7,2
Kaolinit	2,8	–
Kalsit	8,0	11,3
Dolomit	5,5	3,5
Amorf	28,4	36,4
Toplam	100,0	100,0

Tablo 58. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan KOH liçi ve ardından gerçekleştirilen siyanürleme sonrası kimyasal analiz

Tanım	Cevher	KOH sonrası	KOH+CN
Miktar	100,00	97,12	97,00
Bileşik/Element	%	%	%
SiO₂	22,80	22,07	24,00
Al₂O₃	4,07	3,65	4,19
Fe₂O₃	34,77	33,43	37,14
CaO	5,79	5,61	6,41
MgO	1,32	1,13	1,20
K₂O	0,77	5,78	1,57
MnO	1,35	1,28	1,43
TiO₂	0,14	0,15	0,18
P₂O₅	0,05	0,04	0,04
SO₃	0,18	0,30	0,28
V₂O₃	0,011	0,01	0,01
Pb	2,59	1,94	2,16
Zn	4,78	2,98	3,25
As	1,60	0,90	1,00
Top. S.	0,54	0,06	0,04
gr/ton			
Au	8,6	7,64	1,12
Ag	176	180	31
Cu	130	136	143
Sb	500	480	520
Ba	300	183	199
Mo	60	54	44
Ni	90	250	270
Co	<10	10,3	9,6
Cr	80	460	450
Sr	80	65	67
Cd	39	358	390
Bi	<100	60	60
W	<100	6,8	5,1
P	200	17	16

Cevher minerallerinin XBSE ölçümleri yapılarak Modal Mineralojisi belirlenmiştir ve sekiz farklı grup olarak belirlenmiştir. Bu mineral gruplarının, cevher ve alkali ortam sonuçları açısından değişimleri incelenmiştir (Tablo 59).

Au–Ag mineral grubunda bulunan elektum, akantit ve Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit minerallerinin % miktar sonuçları değerlendirildiğinde, alkali ön işlem sonucunda değişim görülmemektedir. Ön işleme mineral yapılarının bozunması ve az bir miktarda % Au/Ag kazanımının olabileceği ile ilgili bir yorum yapmak, diğer alkali ortam sonuçları ile de benzer olmasının yanı sıra kimyasal analiz verileri ile de desteklenmektedir.

Arsenat–sülfat mineral grubu mineralleri alkali ön işlem sonucunda %3,17 azalmış olup, özellikle alkali işlem sonrası PbFe Sülfat–Arsenat, FePb Sülfat–Arsenat, Zn Arsenat ve lollingit minerallerine rastlanmazken, Pb Arsenat minerali %0,66 artmış ve PbFe Arsenat ise %0,10 azalmıştır.

Oksihidroksit grubu mineralleri ise %2,43 artmış olup, Fe oksihidroksit minerali %8,1 azalırken, benzer olarak düşük miktarda azalışlar; PbMn Oksihidroksit, FeMnZnPb Oksihidroksit ve Fe Oksihidroksit Kil Karbonatlarda gerçekleşmiştir. FeAsCa hidroksit jeli ise %16,09 artış göstermiş, FeZn Oksihidroksit Karbonat mineraline rastlanmamıştır.

FeZn kil grubu %0,1 gibi düşük bir miktarda artış görülse de, içerik olarak bakıldığında FeZn kil minerali %6,85 artmış, kil karışımı kalmamış ve hemimorfit ise %1,84 azalmıştır.

Karbonat mineral grubu %8,06 azalmış olup, bu grup içerisindeki minerallerden kalsit, dolomit/ankerit ve düşük Zn içeren MnFe karbonat minerali azalırken, ZnFe karbonat, smitsonit ve serüzit mineralinin ise bulunmadığı görülmüştür.

Silikat grubu minerallerinin ise %15,46 artarken, özellikle bu grup içerisindeki gang minerali olarak bilinen kuvarsın %18,56 artmış olduğu önemli bir sonuçtur. Ayrıca, plajyoklas %1,33 ve kaolinit %1,37 azalırken, K–feldspat %0,04 artmış ve amfibole rastlanmamıştır.

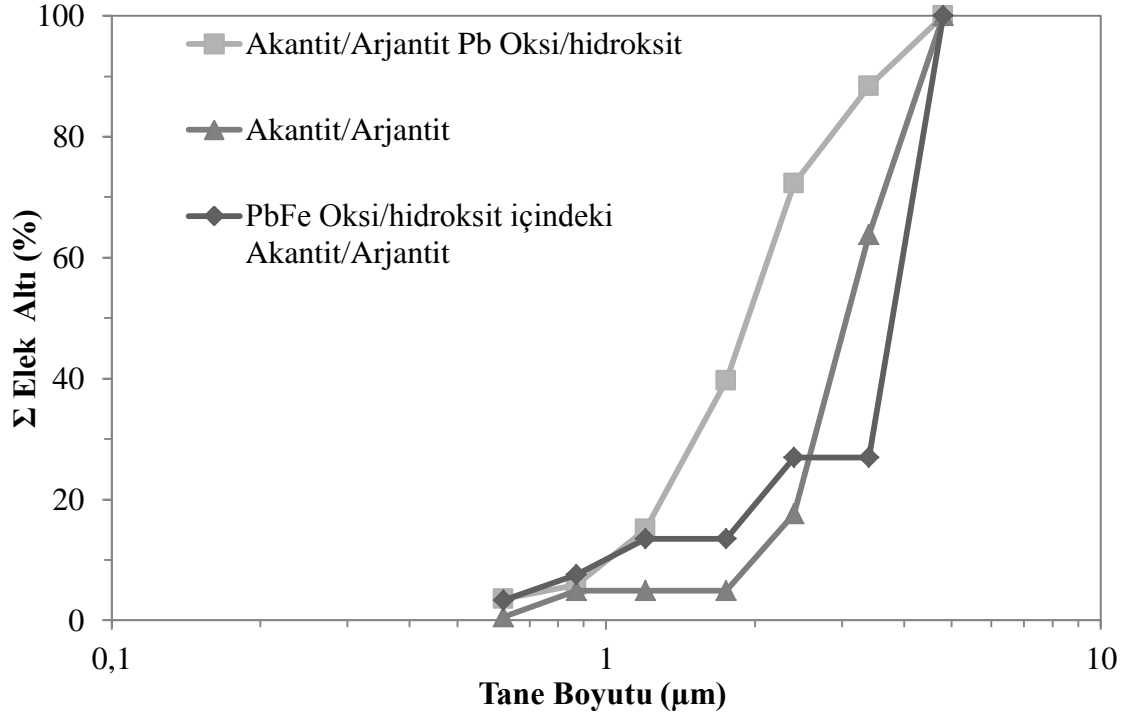
Fillo silikat grubu mineralleri de alkali bozundurma sonucu %1,1 azalmış olup, klorit, biyotit minerali alkali işlem sonucunda bulunamamış, muskovit %0,33 azalmış ve talk %0,03 azalmıştır.

Nadir toprak elementleri, galen, sfalerit, pirit minerallerine alkali işlem sonucunda rastlanmazken, diğer mineraller olarak bulunan mineral grubu ise alkali ön bozundurma sonucunda %0,38 civarında düşmüştür.

Tablo 59. Ana cevher ile bu cevhere uygulanan KOH liçi ardından gerçekleştirilen XBSE ölçümleri (%Ağ) tarafından tanımlanan Modal Mineraloji

Grup	Mineral Fazı	% Miktar			
		Cevher		KOH	
		Mineral	Grup	Mineral	Grup
Au Ag Mineralleri	Elektrum Au75Ag25	0,000651		<0,01	
	Akantit	0,000587	0,01	<0,01	0,01
	Ag içeren FePbZn Sülfat– Arsenat/Hidroksit	0,004614		<0,01	
Arsenat–Sülfat	Zn Arsenat	0,05		0,0	
	Pb Arsenat	0,24		0,9	
	PbFe Arsenat	0,20	4,17	0,1	1,0
	PbFe Sülfat–Arsenat	1,69		0,0	
	FePb Sülfat–Arsenat	1,84		0,0	
	Lolingit	0,15		0,0	
Oksihidroksit	PbMn Oksihidroksit	0,73		0,21	
	Fe Oksihidroksit	31,89		23,79	
	FeMnZnPb Oksihidroksit	3,67		1,79	
	FeAsCa Hidroksit Jel	0,33	45,84	16,42	43,41
	FeZn Oksihidroksit	2,17		0,0	
	Karbonat				
	Fe Oksihidroksit	7,04		1,19	
Fe Zn Kil	Kil Karbonat				
	Fe Zn Kil	4,45		11,3	
	Kil Karışımı	5,09	11,79	0,0	11,69
Karbo nat	Hemimorfit	2,24		0,40	
	Kalsit	6,70		2,6	
	Dolomit/Ankerit	3,00		1,8	
	Düşük Zn içeren MnFe Karbonat	1,04	12,98	0,4	4,92
	ZnFe Karbonat	0,99		0,0	
	Smitsonit	0,65		0,0	
	Serüzit	0,59		0,0	
Silikatlar	Kuvars	18,20		36,76	
	Plajiolklas	1,54		0,21	
	K–Feldspat	0,14	21,73	0,18	37,19
	Kaolinit	1,42		0,05	
	Amfibol	0,43		0,0	
FilloSilikatlar	Klorit	0,03		0,0	
	Biyotit	0,71	2,49	0,0	1,39
	Muskovit	1,64		1,31	
	Talk	0,11		0,08	
NT Elementler	Nadir Toprak Elementler	0,23	0,23	0,0	0,0
Sülfürler	Galen	0,02		0,0	
	Sfalerit	0,01	0,05	0,0	0,06
	Pirit	0,02		0,0	
	Diğerleri	0,72	0,72	0,34	0,34
	Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00

Alkali KOH liçinde yapılmış elek analizlerinde, akantit/arjantit Pb oksit/hidroksit minerali, akantit/arjantit minerali, PbFe oksit/hidroksit içindeki akantit/arjantit minerali 0,6–4,8 µm tane boyutunda dağılım göstermektedir (Şekil 125).



Şekil 125. KOH liçi sonunda gümüş minerallerinin tane boyut dağılımı

KOH alkali ön işlem liçi ardından gerçekleştirilmiş BSE görüntülerinde gümüş; akantit ve elektrum minerali olarak farklı şekillerde belirlenmiş bulunmaktadır. Pek çok durumda, bu mineraller; Pb ve Fe fazları ile beraber karışık halde bulunurken çoğu durumda akantit aglomere parçacıklar ile ilişkilidir. Fe–FePb oksit/hidroksitlerle akantit/arjantit karışımı bu minerallerin birbirinden ayrılması; oksit yapısından oksijenin ve yine oksitten sülfidin ayrılamaması nedeniyle mümkün değildir. Pb ve FePb arsenat mineralleri; değişik miktarlarda Pb ve Fe'in çeşitli miktarlarda arsenik ile bulunması anlamına gelmektedir. Fe, Pb ve Mn oksit/hidroksitler çeşitli oranlarda ve bazıları karışık veya karbonat kısmı değişikliğe uğramış olarak gözlenmiştir. Alkali ön işlem geçirmiş ürün içerisinde; hidroksit, karbonat, kil ve diğer silikatlar miktarca yüksek oranda bulunur, fakat ürünlerdeki pek çok içerik oldukça ince parçacıkların aglomerasyonu ile oluşmuş olması nedeniyle de, karışık halde aglomere parçacıklarla şeklinde BSE görüntülerinde

görülebilmektedir. Hatta bu aglomere parçacıklar ince partikülden daha ince partiküle aglomere olarak daha büyük tanecikler halinde görülebilir. Detaylı olarak serbestleşme ile açığa çıkabilecek bu yapılar BSE görüntülerinde aglomera yapılar olarak genel bir ifade ile ve boyutları ve miktarları kesin değerlerle belirtilememektedir. Bu durumun birçok sebebi olmakla beraber; öğütme ve diğer proseslerle etkilenmiş orijinal bağları olmayan bağlı minerallerin serbestleşme verileri ve bağ yapıları ile tam olarak çözümlenerek belirtilebilir. Çünkü cevher yapısının aydınlatılmaya çalışıldığı kısımda da BSE görüntüleri ile gözlenmiş olan bu aglomere parçacıklar, cevherin kolay ufalanabilen bir yapıya sahip olması ve çok yoğun kırma öğütme işlemi gereksinimi duyulmaması ve ince yapıları içerisinde barındırması gibi nedenlerden ötürü bu aglomere parçacıklara rastlanmaktadır (Şekil 43, 44 ve 48). Akantit mineraller yapılarının serbestleşme boyutlarının % E.A. grafiklerinde de detaylı olarak incelenmesi, bu görüntülerin aglomerasyon bağları ve serbestleşme durumlarını doğrulamaktadır (Şekil 125).

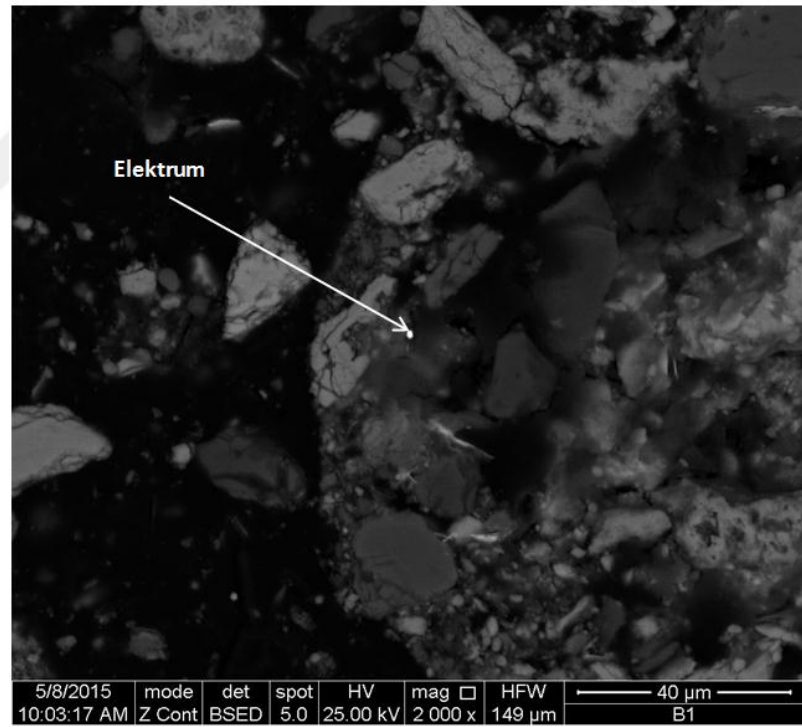
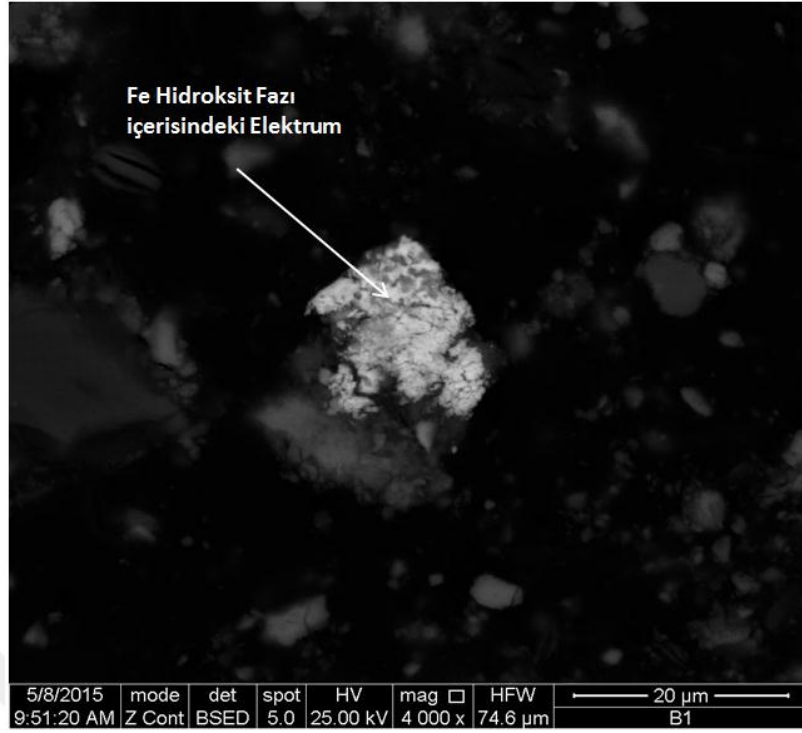
Yapıların aydınlatıldığı tüm bu genel bilgiler ışığında; akantit minerallerine bahsedildiği Şekil 126-a'da, ince parçacıkların aglomerasyonu ile oluşmuş aglomera içerisinde rastlanmakta olup 12-15 μm 'luk bir bölgeye dağılmış olarak görüntülenmiştir, diğer bir görüntüde ise; Fe hidroksit fazı içerisinde kapladığı alan boyutları yaklaşık 3*3 μm^2 lik bir alanda olup, mineralin stabil olmadığı Şekil 126-b'de de belirtilmiştir.

Kil ve karbonatlar, ince boyutta karışık halde bulunur. Elektrum mineralinin, yaklaşık 15 μm boyutta Fe hidroksit fazı içerisinde bulunduğu görülmektedir (Şekil 127-a). Diğer elektrumun incelendiği Şekil 127-b'deki BSE görüntüsünde ise; elektrumun çok küçük boyutlu serbest halde bulunan bir yapısı olduğu söylenebilir.

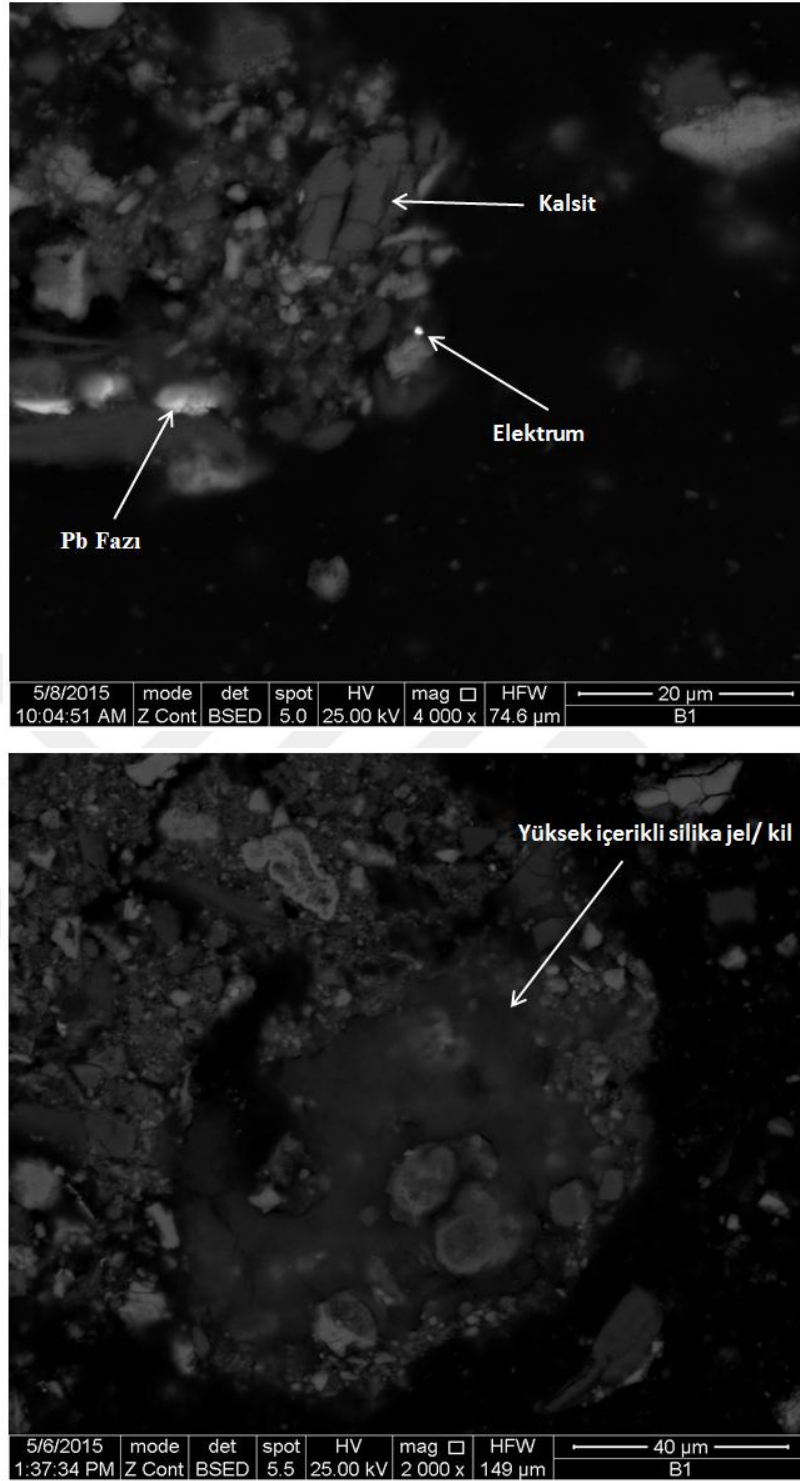
Şekil 128-a'da verilen görüntüde, kalsit ve Pb fazı yanında boyutu diğer elektrum mineralindeki gibi, tam olarak belirlenemeyecek kadar küçük boyutlu serbest elektrum tanesi görüntüsü incelenmektedir. Yüksek içerikli silika jel/kil yapıları mineral ise diğer bir görüntüde belirlenmiş olup bu yapının sınırı ve boyutları içeriği nedeniyle tam olarak belirlenememektedir (Şekil 128-b). XBSE ile tanımlanmış Modal mineralojide anılan diğer mineraller grubu minerallerine ise; karışık ve sınıflandırılmayan fazlar olarak belirtilmektedir (Tablo 59).



Şekil 126. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsü a) Aglomerat içerisinde akantit, b) Fe hidroksit fazı içerisinde akantit



Şekil 127. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsünde elektrik a) Fe hidroksit fazı içerisinde b) Serbest halde



Şekil 128. KOH liçi ardından gerçekleştirilen BSE görüntüsünde a) Kalsit, Pb fazı yanında serbest elektrik b) Yüksek içerikli silika jel/ kil

4. SONUÇLAR

Niğde–Ulukışla/Bolkardağ Au/Ag (8,6gr/t Au ve 176gr/t Ag) cevheri; kalsit, barit, kuvars ve kil mineralleri ve çoğunlukla limonit, götit, serüzit, smitsonit, hidrozinkit, hemimorfite ve jarosit minerallerini içeren oksitlenmiş bir cevherdir. Direkt siyanürleme ile yaklaşık %30 Ag ve %50 Au kazanımlarına ulaşılabilmesi nedeniyle refrakter olarak tanımlanmıştır. Mineralojik incelemeler altının nabit ve elektrik şeklinde küçük boyutlarda (<24 µm) çoğunlukla Fe–oksit mineralleri ile birlikte bulunduğu, gümüşün ise akantit–arjantit (Ag₂S) ve Ag içeren beudantit (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆) gibi jarosit mineralleri şeklinde bulunduğunu göstermiştir. Altın ve gümüşün kaptanılar halinde bulunuşu BSE görüntülerinde de görölmektedir.

Çalışma kapsamında CaO, NaOH ve KOH alkalilerinin siyanürleme öncesinde uygulanabilirliğı; sürekli ve kesikli testler yapılarak detaylı olarak araştırılmıştır. Alkali ortamda cevher yapısında bulunan minerallerin yapısını bozundurularak içerisindeki Au ve Ag açığa çıkarabileceğı düşünölmüştür. Araştırmalar sonrasında; alkali ön işlem sonrası siyanürleme işlemiyle Au/Ag % kazanım verimlerinin, alkali ön işlem parametreleri olan sıcaklık, süre ve konsantrasyon ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.

Alkali NaOH ön işlem uygulamasının siyanürleme öncesinde uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir. Alkali konsantrasyonu ve sıcaklık artışının sonrasında gerçekleştirilen siyanürleme deneylerinde, özellikle Ag veriminin %80–90 Ag civarına kadar artmasına ve Au'nın da %90–95 Au verimlere kadar yükselmesine sebep olmuştur. Bu sonuçlar, NaOH'li ön işlemin özellikle Ag içeren jarositik yapılı minerallerin bozunmasında etkili olduğunu göstermektedir. Alkali KOH ortamında gerçekleştirilen ön işlemin sonrasında uygulanan siyanür liçlerinde de Au kazanma verimi %95'e ve Ag kazanma verimi ise %90–95'e kadar ulaşmıştır. Genel olarak CaO ile yapılan ön işlemlerde Au %90 ve Ag %80 siyanürleme verimlerine ulaşabilmiştir. Bu kireçli alkali ön işlem verimleri diğer alkali ön işlemler olan NaOH ve KOH ön işlemleri ile kıyaslandığında ise daha düşük gerçekleşmektedir.

Öğütme tane boyutu ve siyanürleme şartlarının değışimi ile kazanımlarda önemli bir değışikliğın meydana gelmediğı belirlenmiştir. Tane boyut fraksiyonlarında genel olarak beklenen durum tane inceldikçe serbestleşmenin gerçekleşmesinden kaynaklı olarak % kazanım verimlerinin artması olmalıdır. Ancak fraksiyon bazlı kazanımda; iri tanelerde ve

ince tane boyutlarında yüzde kazanım verimleri yükselmezken, orta tane sınıfında % Au/Ag kazanımları (özellikle % Ag) daha fazla yükselebilmektedir. Bu durumun sebebi, iri taneler açısından değerlendirildiğinde serbestleşmenin yetersiz kalması, ince tane boyutlarında ise ya siyanürün yetersiz olduğu ya da taneciklerin aglomere olmasından kaynaklanabileceği olarak yorumlanabilir.

Siyanür tüketimlerinin tüm alkaliler için en fazla 100 kg/ton cevher civarında tüketilebildiği ve siyanür konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı izlenmiştir. Siyanür miktarı arttıkça bu değer, doğal olarak 200–250 kg/ton cevhere kadar ulaştığı gözlenmiştir.

Yapılan mineralojik incelemelerden, alkali ön işlem uygulaması ile Ag içeren FePbZn sülfat–arsenat/hidroksit mineralinin yapısı bozundurulmuş ve böylece ardından uygulanan siyanür liçlerinde çözünebilir formlara dönüşmesine sebep olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle cevher içerisindeki gümüş yapılarının büyük bir çoğunluğunu içeren jarositik yapılardaki refrakterliğin giderilmesinde önemli arz etmektedir. Altın minerali açısından ise, alkali ön işlemin jarositik yapıdaki aglomeraların dağılması ve bu aglomeraların sarmış olan limonit–götit–lepidokrosit gibi Fe oksit/oksihidroksit formları içerisindeki altının kazanımına olumlu yönde etki etmiştir.

5. ÖNERİLER

Literatürde AgOH'in liç kinetikleri üzerine eksiklikler olduğu fark edilmiştir. Tez kapsamında bu boyutta çalışmalar yapılmamıştır. Bu amaçla ilerleyen dönemlerde yapılacak doktora sonrası eğitim ve projelerle bu konunun aydınlatılması düşünülmektedir.

İlerleyen araştırmalarda, atıkların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar önemli olacaktır. Bu kapsamda cevherde önemli miktarlarda bulunan Pb ve Zn'nun da kazanımına yönelik çalışmalar yapılmalıdır.



6. KAYNAKLAR

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F. ve Ubaldini, S., 1995. Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 39, 1–3, 265–276.
- Acarkan, N., 1984. Bolkardağ Madenine Ait Altın–Gümüş–Kurşun Cevherlerinin Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 127 s.
- Acarkan, N., Kangal, O., Bulut, G. ve Önal, G., 2009. The Comparison of Gravity Separation and Flotation of Gold and Silver Bearing Ore, Conference in Minerals Engineering, Lulea, Sweden, 3–13.
- Acarkan, N., Bulut, G., Gül, A., Kangal, O., Karakaş, F., Kökkılıç, O. ve Önal, G., 2011. The Effect of Collector's Type on Gold and Silver Flotation in a Complex Ore, Separation Science and Technology, 46, 2, 283–289.
- Ahern, N. ve Schaekers, Z.M., 2004. Recovery of Metals From Jarosite–Containing Materials, US Patent No: 2004/0118248 A1.
- Akan, G., 2013. Biyokütleden Basınçlı Piroliz Yöntemiyle Elde Edilen Ürünlerin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyonu ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 88 s.
- Akçay, M., 2004. Maden Yatakları Ders Notları (yayınlanmamış), KTÜ, Trabzon.
- Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A. ve Aydın, S., 2008. Diasporitik Boksitlerden Alumina Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, Sakarya, TÜBİTAK MAG Proje 106M121, 129 s.
- Altıntepe, M. 2003. Altının Farklı Liç Çözeltilerinde Çözünme Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 78 s.
- AMD., Madencilik Sektörü ve Altın Madenciliği Raporu, <http://altinmadencileri.org.tr/wp-content/uploads/2011AltinRaporu.pdf>, 10.01.2013.
- Ampofo, N.A., 2015. The Impact of Jarosites in BIOX® PRODUCT on CIL Processes – A Case Study of Anglogold Ashanti (Obuasi Mine), MSc Thesis, Kumasi College of Engineering Department of Materials Engineering, Kwame Nkrumah University of Science and Technology, 67 s.
- Anderson, C.G., Twidwell, L.G., 2008. The Alkaline Sulfide Hydrometallurgical Separation, Recovery and Fixation of Tin, Arsenic, Antimony, Mercury and Gold, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Lead and Zinc, 121–132.
- Anderson, C.G., 2016. Alkaline Sulfide Gold Leaching Kinetics, Minerals Engineering, 92, 248–256.
- Andrews, L., 2007. The Use of Electron Microbeam Techniques in Metallurgical Analysis, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 107, 79–82.
- Angélica, R.S., Costa, M.L., Pöllmann, H., 1996. Gold, Wolframite, Tourmaline–Bearing Lateritized Gossans in the Amazon region, Brazil, Journal of Geochemical Exploration, 57, 1–3, 201–215.

- Aparajith, B., Mohanty, D.B. ve Gupta, M.L., 2010. Recovery of Enriched Lead–Silver Residue From Silver–Rich Concentrate of Hydrometallurgical Zinc Smelter, Hydrometallurgy, 105, 1–2, 127–133.
- Aslan, N. ve Cebeci, Y., 2007. Application of Box–Behnken Design and Response Surface Methodology for Modeling of Some Turkish Coals, Fuel, 86, 1–2, 90–97.
- Aslaner, M., 1977. Türkiye Bakır–Kurşun–Çinko Yataklarının Jeolojik ve Bölgesel Sınıflanmasıyla Plaka ve Tektoniği Yönünden İncelenmesi, KTÜ Yayın No: 85, Yer Bilimleri Fakültesi Yayın No: 12, Kalite Matbaası, Trabzon, 44–46.
- Atapour, H. ve Aftabi, A. 2007. The Geochemistry of Gossans Associated with Sarcheshmeh Porphyry Copper Deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for Exploration and the Environment, Journal of Geochemical Exploration, 93, 1, 47–65.
- Avcı, Y., 2015. Phosphorus Recovery as a Struvite From Sewage Sludge Applying Box–Behnken Experimental Design Method, Yüksek Lisans Tezi, D.E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 72 s.
- Awe, S.A., 2008. Selective Removal of Impurity Elements From Maurleden Vastra Complex Sulphides Flotation Concentrate, MSc. Thesis, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 42 s.
- 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, 15, 1227–1236.
- Awe, S.A., Samuelsson, C. ve Sandström, Å., 2010. Dissolution Kinetics of Tetrahedrite Mineral in Alkaline Sulphide Media, Hydrometallurgy, 103, 1–4, 167–172.
- Ayata, S. ve Yıldırım, H., 2001. A Novel Technique for Silver Extraction From Silver Sulphide Ore, Turkish Journal of Chemistry, 25, 187–191.
- Aylmore, M.G. ve Muir, D.M., 2001. Thiosulfate Leaching of Gold–A Review, Minerals Engineering, 14, 2, 135–174.
- Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel, E. H. ve Pring, A., 2010. Alunite Supergroup: Recommended Nomenclature, Mineralogical Magazine, 74, 5, 919–927.
- Bayraktar, İ. ve Yazar, B., 1985. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altının Ekstraksiyonu, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, Ankara.
- Blake, C., 2008. The Mineralogical Characterisation and Interpretation of a Precious Metal–Bearing Fossil Gossan, PhD Thesis, Department of Earth, Ocean and Planetary Sciences Cardiff Üniversitesi, Las Cruces, Spain, 330 s.
- Bolorunduro, S.A., Dreisinger, D.B. ve Weert, G. V., 2003. Fundamental Study of Silver Deposition During the Pressure Oxidation of Sulphide Ores and Concentrates, Minerals Engineering, 16, 8, 695–708.
- Bradley, N., 2007. The Response Surface Methodology, MSc. Thesis, Applied Mathematics & Computer Science, Indiana University of South Bend, 73 s.
- Bruyn, H., Westhuizen, W.A., Beukes, G.J., 1994. Secondary Zn–Pb–Cu Minerals, An Aid to Mineral Exploration in the Aggeney's Area, Bushmanland, South Africa, Journal of African Earth Sciences, 18, 1, 61–71.

- 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, 3, 353–362.
- Celep, O., Mastra ve Kaletaş (Gümüşhane) Cevherlerinden Altın Kazanımı, 2005. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Trabzon, 117 s.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2008. Application of Diagnostic Leaching Technique for Refractory Gold Ores, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16, 81-90.
- 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, 3, 707–713.
- Celep, O., Alp, İ. ve Deveci, H., 2011. Improved Gold and Silver Extraction From A Refractory Antimony Ore by Pretreatment with Alkaline Sulphide Leach, Hydrometallurgy, 105, 3–4, 234–239.
- Celep, O., Alp, İ., Serbest, V. ve Yoğurtcuoğlu, E., 2012. A Preliminary Research on Gold and Silver Recovery From Bolkardağ (Niğde–Turkey) Ore, Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium, October 10–12, Bodrum, 605–611.
- 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.
- Chen, A., Zhao, Z. W., Jia, X., Long, S., Huo, G. ve Chen, X., 2009. Alkaline Leaching Zn and Its Concomitant Metals From Refractory Hemimorphite Zinc Oxide Ore, Hydrometallurgy, 97, 3–4, 228–232.
- Choi, Y., Kondos, P.D. ve McMullen, J., 2007. Process for Reduced Alkali Consumption in the Recovery of Silver, US Patent No: 2007/0292326 A1.
- Chryssoulis, S.L. ve Cabri, L.J., 1990. Significance of Gold Mineralogical Balances in Mineral Processing, Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy Section A: Mining Technology, 99, C1–C10.
- Chryssoulis, S., Dunne, R. ve Coetsee, A., 2004. Diagnostic Microbeam Technology in Gold Ore Processing, JOM, 56, 7, 53–57.
- Cook, N.J. ve Chryssoulis, S.L., 1990. Concentrations of ‘Invisible’ Gold in Common Sulfides, The Canadian Mineralogist, 28 1, 1–16.
- Costa, M.L., Angélica, R.S. ve Costa, N.C. 1999. The Geochemical Association Au–As–B–(Cu)–Sn–W in Latosol, Colluvium, Lateritic Iron Crust and Gossan in Carajás, Brazil: Importance for Primary Ore Identification, Journal of Geochemical Exploration, 67, 1–3, 33–49.
- Cruells, M., Roca A., Patino F., Salinas E. ve Rivera, I., 2000. Cyanidation Kinetics of Argentinian Jarosite in Alkaline Media, Hydrometallurgy, 55, 2, 153–163.
- Çelik, H. 2004. Cevher Mineralojisine Göre Altın Üretim Yönteminin Tayini, C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1, 1, 55–77.
- Çilingir, Y., 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, Cilt 1, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basımevi, İzmir.

- Dai, X. ve Breuer, P.L., 2013. Leaching and Electrochemistry of Gold, Silver and Gold–Silver Alloys in Cyanide Solutions: Effect of Oxidant and Lead(II) Ions, Hydrometallurgy, 133, 139–148.
- DeGuire, M.F. ve Wing, J.H., 1978. Treatment of Zinc Calcines for Zinc Recovery. US Patent no: 4.128.617.
- Delfini, M., Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P. ve Piga, L., 2003. Arsenic Leaching by Na₂S to Decontaminate Tailings Coming From Colemanite Processing, Minerals Engineering, 16, 1, 45–50.
- Demir, S. 2013. Box–Behnken Dizaynı ile Maya Endüstrisi Atıksularından Elde Edilen Map’in Bitki Besin Elementi Alımı Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, S.D.Ü., Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 66 s.
- Desborough, G.A., Smith, K.S., Lowers, H.A., Swayze, G.A., Hammarstrom, J.M., Diehl, S.F., Leinz, R.W. ve Driscoll, R.L., 2010. Mineralogical and Chemical Characteristics of Some Natural Jarosites, Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 1041–1056.
- D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, (2001–2005), Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- D.P.T., 2015. Onuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, (2014–2018), Madencilik Politikaları, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- 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.
- Dutrizac, J.E. ve Jambor, J.L., 2000. Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy, Mineralogy and Geochemistry, 40 1, 405–452.
- Dutrizac, J.E. 2004. The Behaviour of the Rare Earths During the Precipitation of Sodium, Potassium and Lead Jarosites, Hydrometallurgy, 73, 1–2, 11–30.
- Erdem, B., 2006. İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanım ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 100 s.
- Falconer, A., 2003. Gravity Separation: Old Technique/New Methods, Physical Separation in Science and Engineering, 12, 1, 31–48.
- Fleming, C. A., 1992. Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery, Hydrometallurgy, 30, 1–3, 127–162.
- Flores, M., Patiño, F., Palacios, E.G., Reyes, I., Reyes, M., Flores, V.H., Juárez, J.C. ve Pandiyan, T., 2016. The Behavior of Arsenic During the Thermal and Chemical Decomposition of the Ammonium–Arsenic Jarosite, Preprints, doi:10.20944/preprints201610.0059.v1.
- Földvári, M. 2011. Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice, Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Volume 213, 180 s.
- Frost, R.L., Wills, R. A., Weier, M. L., Musumeci, A.W. ve Martens, W. N., 2005–a. Thermal Decomposition of Natural and Synthetic Plumbojarosites: Importance in ‘Archeochemistry’, Thermochimica Acta, 432 1, 30–35.

- Frost, R.L., Weier M. L. ve Martens, W., 2005–b. Thermal Decomposition of Jarosites of Potassium, Sodium and Lead, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 82, 1, 115–118.
- Frost, R.L., Locke, A. J. ve Martens, W. N., 2008. Thermal Analysis of Beaverite in Comparison with Plumbojarosite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92, 3, 887–892.
- Frost, R.L., Palmer, S.J., Kristof, J. ve Horva'th, E., 2010. Thermoanalytical Studies of Silver and Lead Jarosites and Their Solid Solutions, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 101, 1, 73–79.
- Gasparini, C., 1993. Gold and Other Precious Metals From Ore To Market. Springer–Verlag Berlin, 336 s.
- Geiger, C.A. ve Dachs, E., 2009. Quasi–ice–like CP Behavior of Molecular H₂O in Hemimorphite Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O: CP and Entropy of Confined H₂O in Microporous Silicates, American Mineralogist, 94, 634–637.
- Goodall, W.R, Scales, P.J. ve Butcher, A.R., 2005–a. The Use of QEMSCAN and Diagnostic Leaching in the Characterisation of Visible Gold in Complex Ores, Minerals Engineering, 18, 8, 877–886.
- Goodall, W.R, Scales, P.J ve Ryan, C.G., 2005–b. Applications of PIXE and Diagnostic Leaching in the Characterisation of Complex Gold Ores, Minerals Engineering, 18, 10, 1010–1019.
- 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., 2008. Characterisation of Mineralogy and Gold Department for Complex Tailings Deposits Using QEMSCAN, Minerals Engineering, 21, 6, 518–523.
- Gottlieb, P., Ho–Tun, E. ve Stewart, P.S.B., 1993. The Automatic Identification and Quantification of Silver Minerals, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, 1–21.
- Gök, Ö., 2010. Oxidative Leaching of Sulfide Ores with the Participation of Nitrogen Species–A Review, Ore dressing, 12–24, 22–29.
- Gökçe, 2000. Maden Yatakları, Cumhuriyet Üniversitesi yayınları no:85, II. baskı, Sivas, 335 s.
- Gu, Y., 2003. Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2, 1, 33–41.
- Guilbert, J.M. 1985. The Geology of Ore Deposits, Supergene Sulfide Enrichment, Charles Frederick Park, W. H. Freeman, 796–836.
- Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume I, Boston, 248 s.
- Guzman, L., M. Segarra, M., Chimenos, J.M., Fernandez, M.A. ve Espiell, F., 1999–a. Gold Cyanidation Using Hydrogen Peroxide, Hydrometallurgy, 52, 1, 21–35.

- Guzman, L., M. Segarra, M., Chimenos, J.M., Cabot, P.L. ve Espiell, F., 1999–b. Electrochemistry of Conventional Gold Cyanidation, Electrochimica Acta, 44, 15, 2625–2632.
- Gümüş, A., 1974. Metalik Maden Yatakları, 1. Baskı, K.T.Ü., Genel Yayın No: 59, K.T.Ü. Yer Bilimleri Fakültesi Yayın No: 4, Çağlayan Basımevi, Trabzon, 152–178.
- Habashi, F. 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, Volume III, 1183–1267.
- Hackl, R.P., Ji, J. ve West–Sells, P.G., 2012. Method for Thiosulfate Leaching of Precious Metal–Containing Materials, U.S. Patent no: 8097227 B2, 1–24.
- 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.
- Hernandez, J., Patino, F., Rivera, I., Reyes, I.A., Flores, M.U., Juarez, J.C. ve Reyes, M., 2014. Leaching Kinetics in Cyanide Media of Ag Contained in the Industrial Mining–Metallurgical Wastes in the State of Hidalgo, Mexico, International Journal of Mining Science and Technology, 24, 5, 689–694.
- 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, 12–13, 1158–1167.
- Iglesias, N.ve Carranza, F., 1994. Refractory Gold Bearing Ore: A Review of Treatment Methods and Recent Advances in Biotechnological Techniques, Hydrometallurgy, 34, 3, 383–395.
- Jeffrey, M.I., 2001. Kinetic Aspects of Gold and Silver Leaching in Ammonia–Thiosulfate Solutions, Hydrometallurgy, 60, 1, 7–16.
- Jeffrey, M.I. ve Anderson, C.G, 2003. A Fundamental Study of the Alkaline Sulfide Leaching of Gold. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3, 3, 336–343.
- Ji, J., Fleming, C.A., West–Sells, P.G. ve Hackl, R.P., 2014. Method for Thiosulfate Leaching of Precious Metal–Containing Materials, U.S. Patent no: 8821613 B2, 1–29.
- 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.
- Ju, S., Zhang, Y., Zhang, Y., Xue, P. ve Wang, Y., 2011. Clean Hydrometallurgical Route to Recover Zinc, Silver, Lead, Copper, Cadmium and Iron From Hazardous Jarosite Residues Produced During Zinc Hydrometallurgy, Journal of Hazardous Materials, 192, 2, 554–558.
- Kasaini, H., Kasongo, K., Naude, N. ve Katabua, J., 2008. Enhanced Leachability of Gold and Silver in Cyanide Media: Effect of Alkaline Pre–Treatment of Jarosite Minerals, Minerals Engineering, 21, 15, 1075–1082.
- Komnitsas, C. ve Pooley F.D., 1989. Mineralogical Characteristics and Treatment of Refractory Gold Ores, Minerals Engineering, 2, 4, 449–457.

- Kongolo, M. ve Mwema, M.D., 1998. The Extractive Metallurgy of Gold, Hyperfine Interactions, 111, 1, 281–289.
- Kononova, O.N., Kholmogorov, A.G., Danilenko, N.V., Goryaeva, N.G., Shatnykh K.A. ve Kachin, S.V., 2007. Recovery of Silver From Thiosulfate and Thiocyanate Leach Solutions by Adsorption on Anion Exchange Resins and Activated Carbon, Hydrometallurgy, 88, 1–4, 189–195.
- Koski, R.A., 2010. Supergene Ore and Gangue Characteristics, USGS–Scientific Investigations Report 2010–5070–C–Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model, 12–21.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction From Ores, Minerals Engineering, 7, 10, 1213–1241.
- Ladame, G., 1938. Bolkar Maden Altın Cevheri, Maden Tetkik Arama Mecmuası, 3, 4, 131–139.
- Long, H. ve Dixon D.G., 2004, Pressure Oxidation of Pyrite in Sulfuric Acid Media: A Kinetic Study, Hydrometallurgy, 73, 3–4, 335–349.
- 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, 3–5, 503–512.
- Lorenzen, L. ve Deventer, V.J.S.J., 1993. The Identification of Refractoriness in Gold Ores by the Selective Destruction of Minerals, Minerals Engineering, 6, 8–10, 1013–1023.
- Lorenzen, L., 1995. Some Guideliens to the Desing of A Diagnostic Leaching Experiment, Minerals Engineering, 8, 3, 247–256.
- Luna, R.M. ve Lapidus, G.T., 2000. Cyanidation Kinetics of Silver Sulfide, Hydrometallurgy, 56, 2, 171–188.
- Lunt D. ve Weeks, T., 2005. Process Flowsheet Selection, Development in Mineral Processing Ed. Mike D. Adams, 15, 73–95.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining Metalurgy and Exploration, 674 s.
- Mathews, P. G., 2004. Design of Experiments with MINITAB, ASQ Quality Press, Milwaukee, Wisconsin, 487 s.
- Meng, T. K., 2002. Experimental Design and Decision Support. Expert Systems, Cornelius T. Leondes, 1, 5, 119–170.
- Metaleurop–Exploration, 1989. Summary Report on the Bolkardag Project, Goslar. (Gümüştaş Madencilik–Tüprag Raporları. Alınış tarihi: 15.03.2016).
- Navarro, P., Vargas, C., Villarroel, A. ve Alguacil, F.J., 2002. On the Use of Ammoniacal/Ammonium Thiosulphate for Gold Extraction From A Concentrate, Hydrometallurgy, 65, 1, 37–42.
- Newbury, D.E., Joy, D.C., Echlin, P., Fiori, C.E. ve Goldstein, J.I., 1986. Advanced Scanning Electron Microscopy and X–Ray Microanalysis. Springer Science+Business Media, LLC, Plenum Press, New York, 454 s.

- Nicol, M.J., Fleming, C.A. ve Paul, R.L., 1987. The Chemistry of the Extraction of Gold (editör: Stanley, G.C.), The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, SAIMM, Johannesburg, 831–905.
- Oelsner, O.W., 1938–a. Bolkardağ Madeninde Yapılan Arama İşleri Hakkında Rapor, Yayınlanmamış Rapor, (Gümüştaş Madencilik–Oelsner Raporu. Alınış tarihi: 15.03.2016).
- Oelsner, O.W., 1938–b. Bolkardağ Madenindeki Kurşun, Çinko, Gümüş ve Altın Maden Yatağı, MTA Dergisi, 13, 91–112.
- Oliveira, S.M.B., Imbernon, R.A.L., Partiti, C.S.M. ve Rechenberg, H.R., 1996. Mössbauer Spectroscopic Study of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Gossans, Geoderma, 73, 3–4, 245–256.
- Önal, G., Acarkan, N. ve Acarkan, S., 1985. Bolkardağ Madenine Ait Altın–Gümüş–Kurşun Cevherini Zenginleştirme Olanakları, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi, 97–104, Ankara.
- Özer, M., Işık, N.S. ve Orhan, M., 2007. Lazer Kırınım Yöntemiyle Zeminlerin Tane Büyüklüğü Dağılımının Belirlenmesi: Genel İlkeler ve Örnek Hazırlama Yöntemi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 22, 2, 217–226.
- Özer, M., Işık, N.S. ve Orhan, M., 2009. Lazer Kırınım ve Hidrometre Yöntemleriyle Belirlenen Kil Yüzdelerinin İstatistiksel Yöntemlerle Karşılaştırılması. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, 1–7.
- Paktunç, D., 1996, Yerbilimlerinde Mikroanalitik Yöntemler, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 46, 41–49.
- Patiño, F., Viñals, J., Roca A. ve Núñez, C. 1994. Alkaline Decomposition–Cyanidation Kinetics of Argentinian Plumbojarosite, Hydrometallurgy, 34, 279–291.
- Patino, F., Cruells, M., Roca A., Salinas E. ve Perez, M., 1998. Alkaline Decomposition–Cyanidation Kinetics of Argentinian Natrojarosite, Hydrometallurgy, 49, 3, 323–336.
- Patino, F., Salinas E., Cruells, M. ve Roca A., 2003. Kinetics of Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentinian Ammonium Jarosite in Lime Medium, Hydrometallurgy, 70, 1–3, 153–161.
- Patiño, F., Roca, A., Reyes, M., Cruells, M., Rivera I. ve Hernández, L. E., 2010. Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentojarosite, Journal of the Mexican Chemical Society, 54, 4, 216–222.
- Patiño, F., Reyes, I., Rivera I., Reyes, M., Hernández, J. ve Perez, M., 2011. Decomposition Kinetics of Argentinian Lead Jarosite in NaOH Media, Journal of the Mexican Chemical Society, 55, 4, 208–213.
- Patiño, F., Flores, M.U., Reyes, I.A., Islas, H., Reyes, M. ve Juárez, G., 2014. Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentinian Plumbojarosite, Journal of the Mexican Chemical Society, 58, 1, 3–10.
- Pertille, J., Hartmann, L.A., Duarte, S.K., Arena, K., Rosa, M.L.C.C. ve Barboza, E.G., 2013. Gossan Characterization in the Quaraí and Los Catalanes Amethyst Geode Districts (Brazil and Uruguay), Paraná Volcanic Province, Using Rock

- Geochemistry and Gamma–Spectrometry, Journal of Geochemical Exploration, 124, 127–139.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K. ve Patnaik, S.C., 1998. Innovative Processing Technique to Produce Zinc Concentrate From Zinc Leach Residue with Simultaneous Recovery of Lead and Silver, Hydrometallurgy, 48, 2, 225–237.
- Ramírez–Muñiz, K., Song, S., Berber–Mendoza, S. ve Tong, S., 2010. Adsorption of the Complex Ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ onto Sulfur–Impregnated Activated Carbon in Aqueous Solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 349, 602–606.
- Rath, R.K., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M. ve Hirajima T., 2003. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold Ore, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3, 3, 344–352.
- Reed, S.J.B., 1990. Recent Developments in Geochemical Microanalysis, Chemical Geology, 83, 1–2, 1–9.
- Reyes, I. A., Patiño, F., Rivera, I., Flores, M. U. ve Reyes, M. ve Hernández, J., Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite, 2011. Journal of the Brazilian Chemical Society, 22, 12, 2260–2267.
- Riguelme, J.A.Q., 2014. Improved Process Development for Complex Silver Ore Through Systematic, Advanced Mineral Characterisation. The University of Queensland, Minerals Institute, PhD Thesis, Australia, 244 s.
- Roca, A., Patino F., Vinals, J. ve Nunez, C., 1993. Alkaline Decomposition–Cyanidation Kinetics of Argentojarosite, Hydrometallurgy, 33, 341–358.
- Roca, A., Viñals, J., Arranz, M. ve Calero, J., 1999. Characterization and Alkaline Decomposition/Cyanidation of Beudantite–Jarosite Materials From Rio Tinto Gossan Ores, The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science (CMQ), 38, 2, 93–103.
- Roca, A., Cruells, M., Patino F., Rivera, I. ve Plata, M., 2006. Kinetic Model for the Cyanidation of Silver Ammonium Jarosite in NaOH Medium, Hydrometallurgy, 81, 1, 15–23.
- Roca, A., Patino F., Cruells, M., Rivera, I., Fernandez, L., Perez, M., Salinas, E. ve Reyes, M., 2007. Decomposition and Cyanidation Kinetics of the Argentinian Ammonium Jarosite in NaOH Media, Journal of the Mexican Chemical Society, 51, 2, 47–54.
- Roshan, B.B., 1990. Hydrometallurgical Processing of Precious Metal Ores, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 6, 1–4, 67–80.
- Saklar, S., Bayraktar, İ. ve Öner, M., 2000. İnce Tane Boyu Analizinde Kullanılan Yöntemler, Madencilik, 39, 2, 29–47.
- Salinas, E., Roca, A., Cruells, M., Patino, F. ve Cordoba, D.A., 2001. Characterization and Alkaline Decomposition–Cyanidation Kinetics of Industrial Ammonium Jarosite in NaOH Media, Hydrometallurgy, 60, 3, 237–246.
- Sanchez, L., Cruells, M. ve Roca, A., 1996. Sulphidization–Cyanidation of Jarosite Species Applicability to the Gossan Ores of Rio Tinto, Hydrometallurgy, 49, 35–49.

- Sasaki, K., Tsunekawa, M. ve Konno, H., 1995. Characterization of Argentojarosite Formed From Biologic Alloy Oxidized Fe^{3+} Ions, The Canadian Mineralogist, 33, 1311–1319.
- Sathaiyan, N., Nandakumar, V. ve Ramachandran, P., 2006. Hydrometallurgical Recovery of Silver From Waste Silver Oxide Button Cells, Journal of Power Sources, 161, 2, 1463–1468.
- Sayın, Z.E., 2010. Altın Konsantresinden Doğrudan Liç ile Altın Eldesi. Doktora tezi, D.E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 188 s.
- Schilt, A.A., 1979. Perchloric Acid and Perchlorate, Library of congress catalog card number: 79–63068, G Frederick Smith Chemical Company Publisher. (<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.694.199&rep=rep1&type=pdf> 06.12.216)
- Scott, K.M., 1987. Isotope Geoscience Section, The Mineralogical Distribution of Pathfinder Elements in Gossans Derive. Chemical Geology, 64, 3–4, 295–306.
- Scott, K.M., Ashley, P.M. ve Lawie, D.C., 2001. The Geochemistry, Mineralogy and Maturity of Gossans Derived From Volcanogenic Zn–Pb–Cu Deposits of the Eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia, Journal of Geochemical Exploration, 72, 3, 169–191.
- Senanayake, G., 2004. Gold Leaching in Non–Cyanide Lixiviant Systems: Critical Issues on Fundamentals and Applications, Minerals Engineering 17, 6, 785–801.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z. ve Vakanjac, B., 1999. Refractory Gold Ores, Characteristics and Methods of Their Procession, VIII Balkan Mineral Processing Conference, Yugoslavia, 411–418.
- Syed, S., 2012. Recovery of Gold From Secondary Sources–A Review, Hydrometallurgy, 115–116, 30–51.
- Syed, S., 2016. Silver Recovery Aqueous Techniques From Diverse Sources: Hydrometallurgy in Recycling, Waste Management, 50, 234–256.
- 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, 11, 1427–1431.
- Taylor, R., 2011. Gossans and Leached Cappings: Field Assessment, Springer, Heidelberg, 146 s.
- Tongamp, W., Yasushi, T. ve Shibayama, A., 2009. Arsenic Removal From Copper Ores and Concentrates Through Alkaline Leaching in NaHS Media, Hydrometallurgy, 98, 3–4, 213–218.
- Thorner, M.R., 1985. Supergene Alteration of Sulphides: VII. Distribution of Elements During the Gossan–Forming Process, Chemical geology, 53, 3–4, 279–301.
- Ubalini, S., Fornari, P. Massidda, R. ve Abbruzzese, C., 1998. An Innovative Thiourea Gold Leaching Process, Hydrometallurgy, 48, 1, 113–124.
- URL–1, http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/%C4%B0letkenlerpdf01%20ubat2016
- URL–2, <https://tr.wikipedia.org/wiki/G%C3%BCm%C3%BC%C5%9F>. 27 Haziran 2016

- URL-3, <http://eyupyaylaci.com/altin-ve-gumus-alasimlari/> 27 Haziran 2016
- URL-4, <http://www.tcmb.gov.tr/wps/wcm/connect/b2428c80-f801-4c24-96ce-5224a023bec2/GenelAg-SSS.pdf?MOD=AJPERES> 10.05.2016
- URL-5, https://en.wikipedia.org/wiki/Gold_reserve#/media/File:Gold_Reserves.png. 06.05.2016
- URL-6, https://en.wikipedia.org/wiki/Gold_reserve. 06.05.2016
- URL-7, <http://www.visualcapitalist.com/the-silver-series-worlds-growing-demand-for-silver-part-3-of-4/>. 08.11.2016
- URL-8, http://www.turkcebilgi.com/etilen_oksit. 08.11.2016
- URL-9, <http://www.silvercoins.com/uses-of-silver/>. 08.11.2016
- URL-10, <http://turkishgoldminersassociation.org/statistics/european-gold-production> 06.05.2016
- URL-11, <http://www.gold.org/gold-mining/interactive-gold-mining-map> 06.05.2016
- URL-12, <https://www.gold.org/search/site/Turkey%3A%20gold%20in%20action> 06.05.2016
- URL-13, <http://www.statista.com/statistics/253293/global-gold-production-since-2005/> 06.05.2016
- URL-14, <http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=137121..&dr=15y&cd=1> 06.05.2016
- URL-15, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Altin>. 08.11.2016
- URL-16, <https://www.statista.com/statistics/248991/world-mine-reserves-of-gold-by-country/>. 08.11.2016
- URL-17, <http://www.visualcapitalist.com/global-gold-mine-and-deposit-rankings-2013/> 08.11.2016
- URL-18, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gold/mcs-2016-gold.pdf> 18.11.2016
- URL-19, <https://www.statista.com/statistics/273649/silver-reserves-of-countries/> 06.05.2016
- URL-20, http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri 06.05.2016
- URL-21, <http://www.sgs.com/en/mining/metallurgy-and-process-design/cyanidation-technologies/cyanide-recovery/sart> 29.11.2016
- URL-22, http://tr.wikipedia.org/wiki/Kral_suyu 05.05.2016
- URL-23, <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm> 05.05. 2010
- URL-24, http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%20C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf 05.05.2010
- URL-25, <https://en.wikipedia.org/wiki/Limonite> 05.06.2016
- Veglio, F. ve Ubaldini, S., 2001. Optimisation of Pure Stibnite Leaching Conditions by Response Surface Methodology, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 1, 2, 103-112.

- W.S.S. (World Silver Survey), 2016. The Silver Institute, Thomson Reuters, NW, USA. 104 s. <https://www.silverinstitute.org/WorldSilverSurvey2016.pdf> 06.05.2016
- Xie, F. ve Dreisinger, D.B., 2009. Use of Ferricyanide for Gold and Silver Cyanidation, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 3, 714–718.
- Xu, Z., Li, Y., Liu, S., Cai, L. ve Yang, L., 2015. The Characteristics Study of Sphalerite Tailings by Using MLA, Procedia Engineering, 102, 278–286.
- Yannopoulos, J.C., 1991. The Extractive Metallurgy of Gold, Springer, Van Nostrand Reinhold, Newyork, 281 s.
- Yazıcı, E.Y., 2012. Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 129 s.
- Yiğit, Ö., 2015. Gold Metallogeny of Turkey – A Quantitative Assessment, Mining Turkey, 5, 44–47.
- Yin, Z., Ding, Z. Hu, H., Liu, K. ve Chen, Q., 2010. Dissolution of Zinc Silicate (Hemimorphite) with Ammonia–Ammonium Chloride Solution, Hydrometallurgy, 103, 215–220.
- Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Kalsitin Yüzey Modifikasyonu ve Ürün Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 109 s.
- Yoğurtcuoğlu, E, Alp, İ., Celep, O. ve Serbest, V., 2013–a. Bolkardağ Au/Ag Cevherinin Siyanürleme Performansını İyileştirmek için Alkali Ön İşlemin Değerlendirilmesi, 23. International Mining Congress & Exhibition of Turkey, Antalya, 959–965.
- Yoğurtcuoğlu, E, Alp, İ., Celep, O. ve Serbest, V., 2013–b. Applied of KOH Leaching As Pretreatment Process for Bolkardağ Au/Ag Ore, XV Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, Bulgaristan, II. Volume, 762–765.
- Zhou, J.Y. ve Cabri, L.J., 2004. Gold Process Mineralogy: Objectives, Techniques, and Applications, JOM, 56, 7, 49–52.

ÖZGEÇMİŞ

Emine YOĞURTCUOĞLU, 1982 yılında İzmir’de doğdu. İlkokulu eğitimini Yeşilyurt (Şht. Fatih ÖZCAN) İlkokulunda, ortaokulu Güzelyalı Ortaokulunda ve liseyi de İzmir Kız Lisesinde tamamladı. 2001 yılında D.E.Ü. Radyoterapi Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında D.E.Ü. Tıp Fakültesi Nükleer Tıp A.B.D.’da Nükleer Tıp teknikeri olarak çalışmaya başladı. Aynı yıl D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü’nü kazanıp, 2003 yılında hastanedeki görevinden ayrıldı. 2007 yılında lisans eğitimini tamamlayıp, D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim dalında başlamış olduğu yüksek lisans eğitimine 2008 yılında kadro almış olduğu Niğde (Ömer Halisdemir) Üniversitesinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda devam edip 2010 yılında Yüksek Mühendis ünvanına hak kazandı. Aynı yıl K.T.Ü. F.B.E. Maden Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2016 yılında İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlığı C sınıfı belgesini aldı. Yurt içi/yurt dışı dergilerde basılmış 2 adet makale ve ulusal/uluslararası toplantılarda yayınlanmış 10 adet bildirisi bulunmaktadır.

SCI, SSCI, AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Uçurum M., Toraman O.Y., Depci T., Yoğurtcuoğlu E., 2011. A Study on Characterization and Use of Flotation to Separate Unburned Carbon in Bottom Ash from Cayirhan Power Plant, Energy Sources Part A–Recovery Utilization and Environmental Effects, 33, 6, 562–574.

Yoğurtcuoğlu E., Uçurum M., 2011. Surface Modification of Calcite by Wet–Stirred Ball Milling and Its Properties, Powder Technology, 214, 47–53.

Hakemli Kongre/Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

Yoğurtcuoğlu, E., Alp, İ., 2015. Characterization of Bolkardağ Refractory Au/Ag Ore, 12th International Congress for Applied Mineralogy, İstanbul, 10–12 Ağustos, 67.

Yoğurtcuoğlu, E., Alp, İ., 2014. Performance of Cyanidation the Oxidized Au/Ag Ore, XIV. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Aydın, 15–17 Ekim, 723–727.

Yoğurtcuoğlu, E., Alp, İ., Celep, O., Serbest, V., 2013. Applied of KOH Leaching as Pretreatment Process for Bolkardağ Au/Ag Ore, XV Anniversary Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, 12–16 Haziran, 762–765.

Yoğurtcuoğlu, E., Alp, İ., Celep, O., Serbest, V., 2013. Bolkardağ Au/Ag Cevherinin Siyanürleme Performansını İyileştirmek için Alkali Ön İşlemin Değerlendirilmesi Evaluation of Alkaline Pre-treatment to Improve Cyanidation Performance of Bolkardağ Au/Ag Ore, 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey, Antalya, 16–19 Nisan 2013, 959–965.

Celep, O., Alp, İ., Serbest, V., Yoğurtcuoğlu, E., 2012. A Preliminary Research on Gold and Silver Recovery from Bolkardağ (Niğde–Turkey) Ore, XIII. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Muğla, 10–12 Ekim, 605–612.

Yoğurtcuoğlu, E., Uçurum, M., 2010. Mechano–Chemical Surface Modification of Calcite in Wet Stirred Mill, XII. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Nevşehir, 6–8 Ekim, 141–147.

Uçurum, M., Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Mechano–Activated Surface Modification of Calcium Carbonate in Stirred Mill, 10. International Multidisciplinary Scientific Geoconference and EXPO–Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2010, Varna, 20–26 Haziran, 1, 669–676.

Kahraman, S., Uçurum, M., Yoğurtcuoğlu, E., 2009. The Correlations Between the Mean Particle Size in Grinding and Physico–Mechanical Properties of Igneous Rocks, 21. International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, 6–8 Mayıs, 345–351.

Uçurum, M., Toraman, Ö.Y., Yoğurtcuoğlu, E., Bilgil, A., 2009. Çayırhan Termik Santral Taban ve Uçucu Küllerinin Hafif Yapı Malzemesi olarak Kullanılabilirliği, 21. International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, 6–8 Mayıs, Antalya, 457-463.

Toraman, Ö.Y., Yoğurtcuoğlu, E., 2009. Mineral Endüstrisinde Yeni İnce ve Çok İnce Öğütme Teknolojileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Kuşadası, 101-110.

Yaptığı Tezler

Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Kalsitin Yüzey Modifikasyonu ve Ürün Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde Üniversitesi, 109 s.