

**GÜMÜŞHANE - KALETAS CEVHERİNDEN
TIYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLEME
YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Uğur SELENGİL

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2005

**INVESTIGATION OF GOLD EXTRACTION BY THIOUREA
FROM GÜMÜŞHANE – KALETAS ORE**

Uğur SELENGİL

Ph. D. Thesis

Chemical Engineering Department

2005

GÜMÜŞHANE – KALETAS CEVHERİNDEN
TİYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLEME
YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI

Uğur SELENGİL

Eskişehir
Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Eylül - 2005

Uğur SELENGİL'in DOKTORA TEZİ olarak hazırladığı "Gümüşhane - Kaletaş cevherinden tiyoüre ile altın özütleme yönteminin araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Prof. Dr. M. Rıza ALTIOKKA

Üye : Doç. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nungün
ve.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, refrakter özellik gösteren Gümüşhane-Kaletaş / Doğu Karadeniz Bölgesi (TÜRKİYE) cevherinden tiyoüre ile altın kazanımında “özütlemeye karbon (CIL)” sürecinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, yaklaşık %80 'i -0,038 mm boyutuna öğütülmüş 6,8 g Au/ton tenörlü cevher örnekleri üzerinde ve laboratuvar ortam sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, bugüne kadar yapılan araştırmalarda olduğu gibi, bulamaçta karbon (CIP) ve kolonda karbon (CIC) süreçlerine göre altın üretileceği varsayılarak pH, tiyoüre ve yükseltgen madde tüketimi ile özütleme süresinin katı-sıvı özütlemesine etkileri incelenmiştir.

Tiyoüre ile altın kazanımında CIL sürecinin uygulanabilirliğinin araştırıldığı ikinci aşama deneylerinde ise ilk aşamada saptanan en uygun pH ve reaktif tüketim miktarları (pH = 1,5; 1 ton cevher için 15,2 kg tiyoüre; 140,9 kg demir (III) sülfat ve 46,2 kg sülfürik asit tüketimi) temel alınmış ve deney başlarında 50 kg/ton cevher esasına göre aktif karbon ilave edilerek aynı süreç aralıklarındaki altın özütleme verimleri saptanmıştır. Deney sonuçlarına göre, CIL sürecinde daha yüksek altın özütleme verimleri elde edilmiş ve %8 dolayında artış sağlanarak 5. saat sonunda en yüksek %75 düzeyinde altın özütleme verimi gerçekleşmiştir.

Deneysel çalışmaların son aşamasında, cevher 550 °C'de yaklaşık 3 saat fırında kavrulduktan sonra aynı reaktif miktarları temel alınarak bazı CIP ve CIL deneyleri tekrarlanmıştır. Kavrulmuş numuneye uygulanan 5 saatlik özütleme işlemi sonunda altın özütleme verimi CIP sürecinde %10 dolayında artarken CIL sürecinde yaklaşık aynı kalmıştır.

ANAHTAR KELİMELER

Altın, Tiyoüre, Siyanür, Altın cevheri, Katıdan özütleme, Kavurma

SUMMARY

In this study, the applicability of “carbon in leach (CIL)” process in gold recovery with thiourea from the refractoric Gümüşhane-Kaletaş / Eastern Black Sea Region (TURKEY) ore was investigated. The experiments were conducted at laboratory temperature conditions and with the ore samples of which approximately 80% ground to - 0.038 mm. The tenority of the ore samples were 6.8 g Au/ton.

At the first part of the experimental studies, assuming that the gold will be recovered with carbon in pulp (CIP) and carbon in column (CIC) processes; the effects of pH, thiourea, oxidizing agent consumption and leaching time on leaching efficiency were investigated by using the same methods used in the previous studies.

Then, on the basis of the optimum pH and reactive consumption values obtained in the first part of the study (pH = 1.5 , 15.2 kg thiourea / ton ore, 140.9 kg iron (III) sulphate / ton ore and 46.2 kg sulphuric acid / ton ore consumptions) and adding active carbon at the beginning of experiments 50 kg / ton ore, the gold leaching efficiencies were obtained for the same leaching times. At this part, the applicability of CIL process in gold recovery with thiourea was investigated. As a result of the experiments, although higher gold leaching efficiencies were obtained in CIL process, the increase in efficiency was about maximum 8% and the highest gold leaching efficiency was obtained as 75% at the end of the 5th hour.

At the last step of the experimental studies, after 3 hours roasting of the ore at 550 °C, some CIP and CIL experiments were carried out by using the same chemicals. After 5 hours leaching period of roasted samples at the CIP process, approximately 10% increase was observed in the gold leaching efficiency while no significant change was observed at the CIL process.

KEY WORDS

Gold, Thiourea, Cyanide, Gold ore, Leaching, Roasting

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana her türlü olanağı sağlayan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yapıcı ve yönlendirici eleştirileriyle bana yol gösteren, yazım aşamasında tezimi en küçük ayrıntısına kadar titizlikle inceleyen, desteğini daima hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM'a,

Proje kapsamında yürüttüğümüz çalışmalar sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, deneysel çalışmalarımda sürekli yanımda olan, MTA Genel Müdürlüğünde altın analizlerinin yapılmasıyla bizzat ilgilenen ve desteğini daima hissettiğim proje yöneticim ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN'e,

Proje kapsamında yürüttüğümüz çalışmalarına yaptıkları maddi destekten dolayı Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait laboratuvarında deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmeme müsaade eden Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Orhan Şerif KOMAÇ'a

Deneysel çalışmalarım sırasında daima yanımda olan değerli arkadaşım Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Erhan KÖRPE'ye,

Çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini daima hissettiğim Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her an yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bundan sonra da sabırla beni destekleyeceklerine ve yanımda olacaklarına inandığım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ALTININ ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	4
2.1. Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.1. Altının kimyasal tepkimeleri	5
2.1.2. Altının yükseltgenme basamakları ve bazı bileşikleri	6
2.2. Altın Mineralojisi ve Önemli Altın Mineralleri	7
2.3. Altının Kullanım Alanları ve Teknolojideki Yeri	9
2.3.1. Dünya altın potansiyeli, üretimi ve tüketimi	10
2.3.2. Türkiye'nin altın potansiyeli, üretimi ve tüketimi	13
2.4. Türkiye'de Altın Madenciliğinin Geleceği	16
3. CEVHERLERDEN ALTIN ÜRETİMİ.....	21
3.1. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altın Eldesinde Kullanılan Yöntemler	25
3.1.1. Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme (Gravitasyon)	27
3.1.2. Yüzdürme (Flotasyon) ile zenginleştirme	27
3.1.3. Amalgamlaştırma	28
3.2. Türkiye'de İşletilmesi Planlanan Altın Madenlerinde Uygulanması Öngörülen Üretim Süreçleri	30

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. Maden Sahası ve Atık Barajı Rehabilitasyonu	31
4. SİYANÜR BİLEŞİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	33
4.1. Altın Üretim Süreci Atıklarında Siyanür Bileşikleri	33
4.1.1. Serbest siyanür	34
4.1.2. Zayıf ve kuvvetli siyanür bileşikleri	35
4.1.3. Siyanür bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	37
4.2. Siyanürün Kullanım Alanları	38
4.2.1. Dünyada ve Türkiye’de siyanür tüketimi	39
4.2.2. Madencilikte ve altın üretiminde siyanür kullanımı	40
5. SİYANÜRLEME SÜRECİ	42
5.1. Siyanür ile Özütlemenin Kimyası ve Kinetiği	42
5.2. Cevherlere Uygulanan Siyanür ile Özütleme Yöntemleri	45
5.2.1. Yığın özütleme (Heap leach)	46
5.2.2. Tankta özütleme (Vat leach)	48
5.2.3. Karıştırılmalı özütleme (Agitation leach)	49
5.3. Refrakter Altın Cevherleri ve Yükseltgeme Yöntemleri.....	50
5.4. Siyanürlü Çözüldüden Altın Kazanma Yöntemleri	53
5.4.1. Çinko tozu ile çöktürme (Merrill-Crowe) yöntemi	54
5.4.2. Aktif karbona yüzey soğurma ve aktif karbondan sıyırma	55
5.4.3. İyon değiştirici reçine yöntemi	60
5.4.4. Çözücü (Solvent) özütlemesi	60
5.4.5. Elektrolizle kazanım (Elektrowinning) yöntemi	61
5.5. Siyanürlü Atıkların Zararlı Çevresel Etkilerinin Önlenmesi ve Artırılması.....	61
5.5.1. Doğal bozundurma yöntemi	62
5.5.2. Kimyasal bozundurma yöntemi	64
5.5.2.1. INCO SO ₂ / hava yöntemi	65
5.5.2.2. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) yöntemi	67

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.5.2.3. Alkali klorlama yöntemi	67
5.5.2.4. Çökeltme yöntemi	68
5.5.3. Biyolojik bozundurma yöntemi	68
5.5.4. Siyanürün geri dönüşümü yöntemi	69
6. SİYANÜRÜN ÇEVRE VE CANLILAR ÜZERİNE ETKİLERİ	70
6.1. Siyanürün Çevre Üzerine Etkileri	70
6.1.1. Karasal çevrede siyanürün dağılımı	72
6.1.2. Sucul çevrede ve atmosferde siyanürün dağılımı	73
6.2. Siyanür Türlerinin Canlılar Üzerindeki Zehirli Etkileri	74
6.2.1. Serbest siyanürün zehirliliği	75
6.2.2. Kompleks siyanür bileşiklerinin zehirliliği	76
6.2.3. Diğer türlerin zehirliliği	77
6.3. Çevre Standartları, Yasalar ve Sorumluluklar	77
6.4. Siyanür Kullanan Altın Madenlerinde Meydana Gelmiş Kazalardan Bazıları	79
7. SİYANÜRE ALTERNATİF ÇÖZÜCÜ ÇALIŞMALARI	81
7.1. Tiyosülfat	82
7.2. Tiyosiyanat	83
7.3. Etilen Tiyöüre	84
7.4. Halojenler	84
7.5. Organik Nitriller	85
8. TİYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLENMESİ.....	86
8.1. Tiyöüre ile Özütlemenin Kimyası ve Kinetiği	88
8.2. Tiyöüre ile Özütlemeye Önemli Parametreler	90
8.3. Tiyöüre ile Özütleme Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar	92
8.4. Endüstriyel Ölçekte Bir Tiyöüre ile Özütleme Örneği	101

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	104
9.1. Kullanılan Malzemeler	104
9.2. Deneysel Çalışma Numunesi ve Örnek Hazırlama	105
9.3. Deneysel Çalışma Yöntemi	108
10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR	112
10.1. Yükseltgen Madde ve Tiyöre Tüketiminin Altın Özütlemesine Etkisi	112
10.2. pH Etkisi ve Asit Tüketimi	119
10.3. Özütleme Süresinin Etkisi	123
10.4. CIL Sürecinde Özütleme Süresinin Altın Özütlemesine Etkisi ...	124
10.5. Kavrulmuş Cevherde CIP ve CIL Deneyleri.....	127
10.6. Gümüşhane-Kaletaş Cevherinin Siyanürleme ve Tiyöre ile Özütleme Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	128
11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	129
EK AÇIKLAMALAR	
A. ALTININ TARİHÇESİ	132
B. DÜNYADA 1989-1998 YILLARI ARASINDA ALTIN ÜRETİMİNİN ÜLKELERE GÖRE DAĞILIMI	135
C. SİYANÜRLEME İŞLEMİNİN TARİHİ GELİŞİMİ	137
D. TİYOÜRE İLE ÖZÜTLEME ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	140
E. KUPELASYON YÖNTEMİ, TİYOÜRE VE DEMİR İYONU (Fe ³⁺) TAYİNİ.....	141
E.1. Kupelasyon Yöntemi.....	141
E.2. Tiyöre Tayini.....	141
E.3. Demir İyonu (Fe ³⁺) Tayini.....	142
KAYNAKLAR DİZİNİ	144
ÖZGEÇMİŞ	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
3.1.	Cevherlerden altın üretimi için yapılan çalışmaların ana hatları.....	22
3.2.	Dünya’da altın üretimi için kullanılan yöntemler.....	26
4.1.	pH değerine bağlı olarak CN^- / HCN dengesi.....	34
5.1.	Yığın özütleme süreç akım şeması.....	48
5.2.	Siyanürleme yöntemiyle altın üretimi genel akım şeması.....	50
5.3.	Arsenikli-piritli refrakter tipteki altın cevherleri ve konsantreleri için süreç seçenekleri.....	53
5.4.	Dünya altın üretiminde altını çözültiden kazanma yöntemleri.....	54
5.5.	Siyanürleme ve aktif karbona soğurma yöntemi genel akım şeması.....	57
5.6.	CIP süreci akım şeması.....	58
8.1.	Avustralya-NEAM tiyoüre ile özütleme süreci akım şeması.....	103
9.1.	Deneysel çalışma örneklerinin hazırlanması genel akım şeması.....	107
9.2.	Deney düzeneği.....	109
9.3.	Süzme düzeneği.....	110
10.1.	Altın özütleme veriminin TU tüketimine göre değişimi.....	116
10.2.	Altın özütleme veriminin yükseltgen madde miktarına göre değişimi.....	117
10.3.	Asit tüketiminin yükseltgen madde tüketimine göre değişimi.....	117
10.4.	Altın özütleme veriminin pH değerine göre değişimi.....	122
10.5.	Asit tüketiminin pH değerine göre değişimi.....	122
10.6.	Altın özütleme veriminin özütleme süresine göre değişimi.....	124
10.7.	CIL sürecinde altın özütleme veriminin özütleme süresine göre değişimi.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.	Ekonomik olarak işletilen altın yataklarında bulunan diğer altın mineralleri ve kimyasal formülleri.....	9
2.2.	Altın üreticisi ilk on ülke sıralaması.....	11
2.3.	Altın üreticisi ilk on kuruluş.....	11
2.4.	Dünya altın arz-talep dengesi.....	12
2.5.	Dünya altın imalatı ülkeler sıralaması.....	13
2.6.	Dünya mücevher tüketimi.....	13
2.7.	Türkiye'nin bilinen altın rezervleri.....	15
2.8.	Türkiye'deki işletilebilir altın yataklarının rezervleri (Şubat 2000 itibarıyla).....	15
2.9.	Türkiye'nin altın ithalatı.....	16
4.1.	Siyanürleme atıklarında bulunabilecek siyanürlü bileşikler.....	33
5.1.	Aktif karbon yüzeyine soğurma yönteminin üstünlükleri ve sakıncaları.....	60
7.1.	Altın çözündürme sistemleri.....	82
8.1.	Tiyoürenin bazı özellikleri.....	86
9.1.	Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	104
9.2.	Kullanılan cihazlar ve markaları.....	104
9.3.	Deneysel çalışma örneğinin analiz sonuçları.....	105
9.4.	Deneysel çalışma örneğinin yaş elek analizi dağılımı.....	106
10.1.	TU ve DS tüketim miktarlarının altın özütlemesine etkisi.....	113
10.2.	CIL ön deneyi veri ve sonuçları.....	118

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
10.3.	Altın özütlemesinde pH etkisinin incelenmesi	120
10.4.	Özütleme süresinin altın özütleme verimine etkisinin incelenmesi.....	123
10.5.	CIL sürecinde özütleme süresinin altın özütleme verimine etkisi.....	125
10.6.	Kavrulmuş cevherde CIP ve CIL deneyi veri ve sonuçları.....	127
10.7.	Gümüşhane-Kaletaş cevherinin siyanürleme ve tiyoüre ile özütleme deneyleri sonuçlarının karşılaştırılması.....	128
B.1.	Dünya’da 1989-1998 yılları arasında altın üretiminin ülkelere göre dağılımı.....	135
D.1.	Tiyoüre ile özütleme üzerine daha önce yapılmış çalışmalar.....	140

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
AK_0	Aktif karbon başlangıç derişimi (kg/ton)
C_{EDTA}	EDTA çözeltisinin molaritesi
C_{KIO_3}	KIO ₃ çözeltisinin molaritesi
d	Yoğunluk (g/cm ³)
DS_0	Demir (III) sülfat başlangıç derişimi (g/L, ya da kg/ton cevher)
k	Tepkime hız sabiti
K/S	Katı/Sıvı oranı (g/ml)
$M_{Fe_2(SO_4)_3}$	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 'ün molekül ağırlığı
M_{TU}	Tiyüenin molekül ağırlığı
n	Titrasyon sırasında transfer edilen elektron sayısını
pH	Ortamın asitlik derecesi
SA_0	Sülfürik asit başlangıç derişimi (kg/ton cevher)
TU_0	Tiyüere başlangıç derişimi (g/L ya da kg/ton cevher)
V_1	Artıkta kalan altın miktarına göre altın özütleme verimi
V_2	Soğurulan altın miktarına göre altın özütleme verimi
V_{EDTA}	Titrasyonda harcanan EDTA hacmi (ml)
V_{KIO_3}	Titrasyonda harcanan KIO ₃ hacmi (ml)
V_{Numune}	Titre edilen numune hacmi (ml)
W_a	Katı artık miktarı (g)
$W_{ak(s)}$	Deney sonu yüklü aktif karbon miktarı (g)
W_c	Altın cevheri örnek miktarı (g)
X_a	Katı artık altın tenörü (g Au/ton)
X_{ak}	Yüklü aktif karbon altın tenörü (g Au/ton)
X_c	Altın cevheri tenörü (g Au/ton)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(Atomic Absorption Spectrometry)
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AK	Aktif karbon
cm	Santimetre
cm ³	Santimetre küp
°C	Santigrat derece
ÇED	Çevresel Etki Değerlendirme
CIC	Kolonda karbon süreci (Carbon In Column)
CIL	Özütlemeye karbon süreci (Carbon In Leach)
CIP	Bulamaçta karbon süreci (Carbon In Pulp)
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DS	Demir(III) sülfat
emk	Elektromotor kuvveti (mV)
et al.	Ve diğerleri
FDS	Formamidin disülfür
g	Gram
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
kg	Kilogram
km	Kilometre
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
m ²	Metrekare
MTA	Maden Tetkik ve Arama
M.Ö.	Milattan önce
ORP	Oksidasyon Redoks Potansiyeli

KısaltmalarAçıklama

ppm	Milyonda kısım
SA	Sülfürik asit
TU	Tiyöüre
UV	Ultra Viyole
vb.	Ve benzeri
vd.	Ve diğerleri
V	Volt
yy.	Yüzyıl

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Siyanürleme yöntemi, cevherlerden altın üretiminde yaklaşık yüz yıldan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. 1970 'li yıllardan itibaren düşük derişimde altın içeren özütleme çözeltilerinin aktif karbona yüzey soğurma (adsorption) ile zenginleştirilmesi temeline dayanan yeni siyanürleme süreçleri geliştirilmiş ve bu yöntemin altın üretimindeki payı %85 düzeylerine ulaşmıştır (Örgül and Atalay, 2002; Gönen, 1992).

Katı-sıvı özütleme yöntemine dayanan ve cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak üç farklı şekilde geliştirilen süreçlerden CIP (Carbon In Pulp), uzun süreli karıştırmalı özütlemelerde (özütleme süresi >10 saat) uygulanmakta, özütleme işleminin tamamlanmasından sonra bulamaç (pulp) içine yaklaşık 1-3 mm boyutlu aktif karbon ilave edilerek sıvı fazdaki altın aktif karbonun gözenekli yüzeyinde soğurulmaktadır. CIL (Carbon In Leach) süreci ise karıştırmalı özütleme işleminin yaklaşık 10 saatten daha kısa sürelerde tamamlanması ya da cevherlerde bulunabilecek humuslu organik maddeler ile kil minerallerinin etkisiyle sıvı fazdaki altının zamanla artık katı faz yüzeyine geri soğurulması durumlarında uygulanmaktadır. Bu süreçte, aktif karbon özütleme sırasında sisteme verilerek çözünme ve yüzey soğurma eş zamanlı olarak aynı karıştırma tankında gerçekleştirildiğinden ekonomik açıdan tasarruf da sağlanmaktadır. CIC (Carbon In Column or Carbon In Clear Solution) süreci, örneğin yığın özütlemeye olduğu gibi, katı artık ve özütleme çözeltilerinin ayrı ayrı elde edilebildiği durumda kullanılmakta, özütleme çözeltisi, içinde aktif karbon bulunan yüzey soğurma kolonlarından geçirilerek içerdiği altın aktif karbon tarafından tutulmaktadır. Bu süreçlerin son aşamasını, altın yüklü aktif karbonların uygun bir sulu çözelti ile geri soğurulması (desorption) oluşturmakta ve geri soğurma sonucunda başlangıçtaki özütleme çözeltilerinin altın derişiminin yaklaşık 1000 kat zenginleşmesi sağlanabilmektedir (Bayraktar, 1995; Tümer, 1993).

Teknolojik ve ekonomik olarak özellikle düşük tenörlü ve küçük tane boyutlu altın içeren kuvarslı epitermal cevherlerden altın üretimi için günümüzde tek seçenek

olan siyanürleme yönteminin en önemli sakıncası, gerekli önlemlerin alınmaması durumunda siyanürlü katı-sıvı özütleme artıklarının neden olabileceği zararlı çevresel etkilerdir (Tükel, et al., 1996; Smith and Mudder, 1991; Gönen, et al., 2004). Son yıllarda tüm Dünya’da artan çevre duyarlılığı da dikkate alınarak tiyoüre, tiyosülfat, klor, asit ve bakteriyel özütleme gibi siyanürlemeye alternatif olabilecek yeni yöntem ve süreçlerin geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ancak, henüz hiçbir endüstriyel boyutta genel uygulanabilirlik kazanamamıştır. Bu çalışmanın genel amacı; ülkemizde siyanürlemeye alternatif olabilecek yeni yöntem ve süreçlerin geliştirilmesi konusunda sürdürülmekte olan bilimsel araştırmalara katkı sağlanmak ve önemli yer altı kaynaklarımızdan olan altının daha sağlıklı çevre koşullarında ve daha ekonomik olarak üretilmesi için yeni seçenekler sunmaktır.

Son yıllarda yapılan arama faaliyetleri sonucu ülkemizin ekonomik gelişmesine katkı sağlayabilecek önemli altın yatakları bulunmuştur. Genellikle epitermal oluşum gösteren bu yataklar, düşük tenörlerde ve küçük tane boyutlarında altın içermekte olup günümüzdeki mevcut üretim teknolojilerine göre siyanürleme yöntemiyle ekonomik koşullarda değerlendirilebilmektedir.

Bu çalışmada, siyanürlemeye alternatif olarak tiyoüre (TU : H₂N-CS-NH₂) ile altın özütlemesinde CIL sürecinin uygulanabilirliği araştırılmış, CIP ve CIC esasına göre altın kazanımında özütleme verimini azaltan, tiyoürenin zamanla bozunmasından ve bozunma sonucu oluşan elementel kükürdün cevher yüzeyini etkisizleştirmesinden kaynaklandığı belirtilen olumsuz etkilerin önlenmesi amaçlanmıştır (Li and Miller, 2002; Gönen, 2003). Bu amacın saptanmasında, cevherdeki altının Au(TU)₂⁺ katyonik kompleks iyonu şeklinde sıvı faza özütlenmesi sırasında gerçekleşen tepkimeler ile siyanürlemeye Au(CN)₂⁻ anyonik kompleks iyonu halinde çözünen altının bir kısmının katı artık tarafından geri soğurulması nedeniyle oluşan benzer sorunun çözümünde CIL sürecinin avantaj sağlaması dikkate alınmıştır. Oluşan Au(TU)₂⁺ iyonlarının CIL süreci ile eş zamanlı olarak aktif karbon yüzeyine soğurularak çözelti ortamından uzaklaştırılması ile aşırı reaktif tüketimi ve düşük özütleme verimi elde edilmesi sorununa çözüm getirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda daha önce MTA Genel Müdürlüğü tarafından doğrudan siyanürleme yöntemi ile altın kazanımı deneyleri yapılan ve olumlu sonuç alınamayan Gümüşhane-Kaletaş altın cevherine tiyoüre yöntemi doğrudan ve CIL sürecine göre uygulanacak, en uygun koşullar saptanarak sonuçlar karşılaştırılacaktır. Bu çalışmada elde edilecek sonuçların, CIP sürecini esas alan doğrudan tiyoüre özütlemesi ve daha önce yapılan siyanürleme deneyi sonuçları ile sağlıklı bir şekilde karşılaştırılabilmesi için tüm deney örnekleri, siyanürleme deneylerinde kullanılan aynı örneğin 1-2 cm'ye kırılmış 20-25 kg'lık 2. yarılama 1/4 stok ürününden hazırlanmıştır. Cevher öğütme tane büyüklüğü olarak siyanürleme deneylerinde en yüksek özütleme verimine ulaşılabildiği - 0,038 mm boyutu temel alınmıştır (Gönen vd., 1999).

Deneysel çalışmalarda, altının katıdan özütlenmesinde ortamın pH değerinin özütlemeye etkisi araştırılmış ve en uygun tiyoüre, yükseltgen madde (demir(III) sülfat) ve sülfürik asit tüketim miktarları saptanmıştır. Altın analizleri MTA Genel Müdürlüğünde yaptırılmıştır.

2. ALTININ ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Altın, doğada az bulunması, yumuşaklığı, kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle her çağda değerli bir metal olma kimliğini korumuş, insanların ilgisini her dönem çekmeyi başarmış ve bir zenginlik ölçüsü olmuştur (http 1, 2005; Özenbaş, 1997; Zambak, 1997). Altının tarihçesi Ek Açıklamalar- A'da verilmiştir.

Havadan ve sudan etkilenmeyen, bu yüzden kararır paslanmayan altın, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahiptir. Ayrıca zehirli değildir ve canlı dokularla uyum sağlar. Altın hem kolay çekilerek tel haline (1 gram altından 2,4 km uzunluğunda tel yapılabilir) hem de dövülerek 1 mikrondan daha ince yaprak ya da folyo haline getirilebilir. Yaklaşık 10 g ağırlığındaki bir altın kütlesinden 11 m² kadar bir alanı kaplayacak genişlikte levha yapılabilir (http 1, 2005; Anonim, 2002 a; Yılmaz, 2002).

Altın simgesi; Au, atom numarası; 79 , atom ağırlığı; 196,967 , özgül ağırlığı; 19,3 g/cm³ (20 °C 'de), ergime sıcaklığı 1063 °C, kaynama sıcaklığı 2970 °C olan (Perry and Chilton, 1973) yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip, kendine has parlak sarı renkli, yumuşak ve çok kolay şekil alabilen, oldukça ağır bir metaldir. Altın, gümüş ve bakır ile birlikte periyodik çizelgenin IB grubunda yer almaktadır (Kakı, 1995).

Doğada oldukça az ama neredeyse katışıksız halde bulunan altının yer kabuğundaki ortalama derişimi 0,0048 g/ton'dur. Altın derişiminin 1 g/ton'a ulaştığı yerler günümüzde "altın rezervi" olarak tanımlanmaktadır (Duman, 1998).

Altın tepkimeye girdiği elementlerle yaptığı alaşımlar nedeniyle alışıık olduğumuz sarı rengi dışında başka renklerde de karşımıza çıkar. Örneğin altın-nikel-

bakır alaşımları beyaz, altın-gümüş-bakır alaşımları ise altının ayarına ve alaşımdaki diğer elementlerin oranına göre yeşil, sarı ve kırmızı renkte olabilir (Yılmaz, 1997).

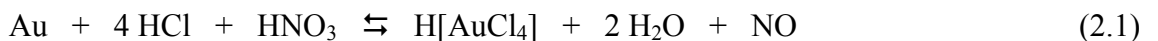
Altın gibi soy metaller için “ons” ölçü birimi kullanılır (1 ons = 31,1 g). Altın için saflık ise, alaşım içindeki altın metalinin alaşım ağırlığına oranıdır. Bu oran binde olarak ifade edilir ve ticari olarak kullanılan külçe altın en az 995 saflıktadır. Saflık oranını göstermede kullanılan bir diğer sistem olan “ayar sistemi”nde ise 24 ayar altın 1000 / 1000 saflıkta kabul edilir. 18 ayar altın ise %75 Au - %25 Cu içerir.

Altının analizi, altının ilk bulunduğu duruma bağlı olarak üç şekilde yapılır. Filiz ve cevherlerde “ateş analizi”; metalürjik alaşımlarda “kupelasyon” yöntemleri kullanılır. Çözeltilerde ise organik çözücülerle özütleme yöntemleri kullanılarak ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ya da AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ’de altın analizi yapılmaktadır. Bu analiz yöntemleri, aslında birbirlerini tamamlayıcı özellikler taşır (Yılmaz, 1997).

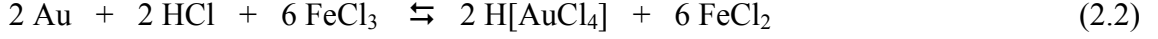
2.1.1. Altının kimyasal tepkimeleri

Altın çeşitli metallerle alaşım yapar. Cıva, altın tanecikleri ile amalgam oluşturur ve bu altının kazanılmasında bir yöntem olarak uygulanır. Altının cıva içinde çözünürlüğü çok düşüktür (%0,13). Cıva, altın ile %16 ’ya kadar cıva içeren bir katı çözelti oluşturur.

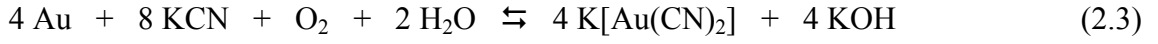
Selenür asidi dışındaki mineral asitleri tek başına altını çözemez. Hidroklorik asit, yükseltgenler varlığında (nitrik asit, oksijen, Cu(II) ya da Fe(III) iyonları ve mangan dioksit gibi) altını çözer. Kral suyu (aqua regia) olarak bilinen HCl ve HNO₃ karışımı altını çok iyi çözer.



Altın, sulu çözeltilerde yükseltgen bir kimyasal madde ve bir kompleks oluşturucu varlığında çözünür.



Altın, oksijen varlığında siyanürlü çözeltilerde çözünerek, cevherlerden elde edilebilir. Bu çözünme yükseltgen - kompleks oluşturucu etkisine bir başka örnektir.

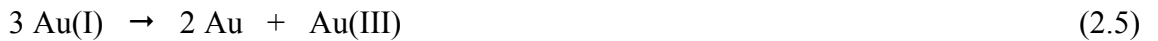


Altın tüm halojenlerle tepkimeye girer, brom ile oda sıcaklığında ısı salan tepkime verir (Kakı, 1995).



2.1.2. Altının yükseltgenme basamakları ve bazı bileşikleri

IB grubu elementleri genelde +1, +2, +3 yükseltgenme basamaklarına sahiptirler. Altın kimyası Au(I) ve Au(III) komplekslerine dayanır. Altının +1 değerlikli bileşikleri genellikle katı haldedir. Au(I) sulu çözeltide kesimlerine ayrılır (Kakı, 1995; Yılmaz, 1997).



Altının diğer Au(I) kompleks iyonları, klorür $[\text{AuCl}_2]^-$, tiyosülfat $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ve tiyoüre $[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$ dir. Yükseltgenme basamağı +1 olan altın halojenürleri ise AuF, AuCl (sarı - beyaz), AuBr (açık sarı), AuI (limon sarısı)'dür.

Altının +2 değerlikli bileşikleri havada kararsızdır ve redoks tepkimelerinde Au(I) ve Au(III) arasında geçici bir ara ürün olarak oluşur.

Altın için en önemli yükseltgenme basamağı +3 'tür. Kararlı Au(III) komplekslerine örnek olarak tetrasiyano aurat (III) $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, tiyosiyanat $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ve $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ verilebilir. Yükseltgenme basamağı +3 olan altın halojenürleri ise AuF_3 (altın sarısı), AuCl_3 (kırmızı), AuBr_3 (koyu kahverengi)'dür.

Altının +5 değerlikli bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir. İlk bulunan Au(V) kompleksi $[\text{AuF}_6]^-$ 'dir. Yükseltgenme basamağı +5 olan altın halojenürü ise AuF_5 (koyu kırmızı)'dür (Kakı, 1995).

2.2. Altın Mineralojisi ve Önemli Altın Mineralleri

Altın ve gümüş içeren mineraller cevher mikroskobu altında yüksek yansıtıcılıkları, karakteristik renkleri ve düşük sertlikleri gibi seçkin optik özellikleri ile kolayca tanınabilirler. Periyodik çizelgede IB grubunda, geçiş elementleri olarak tanımlanan altın, gümüş ve bakır, farklı renk ve paramanyetik özellikleri yanında metalik halde iken çekilebilme, dövülebilme ve mükemmel ısı ve elektrik iletkenlikleri değerleri gibi çok belirgin şekilde ayırt edilen fiziksel özelliklere sahiptirler (Yüce, 1995).

Altın doğada genel olarak nabit halde [metalik halde, kendiliğinden oluşmuş, bileşik halinde olmayan ve oldukça saf (Duman, 1998)] bulunur. Gümüş ve bakır, mineralojik olarak altınla en çok birlikte bulunan elementlerdir. Bunların yanında cıva, tellür, arsenik, antimon, bizmut, demir, kurşun ve çinko da altın mineralleri ile birlikte yaygın olarak bulunurlar.

Doğal altın cevherlerinde altın, yerçekimiyle zenginleştirme, amalgamlama (cıvalı alaşım) ve siyanürleme yöntemleri ile kazanılabilir. Sülfürlerle birlikte bulunan altın ya serbest tanecikler halinde ya da sülfürlerle dağılmış halde bulunur. Bu sülfürlerden pirit (FeS_2) siyanürlü çözeltide nispeten kararlıdır fakat pirolit mevcut ise siyanür tüketimi artar (Kakı, 1995).

Doğada bulunuş çokluğuna göre önemli olan altın mineralleri, özellikleri ile aşağıda sıralanmıştır:

- **Nabit Altın (Au)** : Genelde az miktarda gümüş içerir. Rengi tipik kırmızımsı sarıdır. Nabit altın, doğada, iğnemsiz, lifli, balık pulu ya da ince tel yumağı ve ince film tabakası şekillerinde bulunmaktadır. Plaser içinde ise daha çok külçe (nugget) olarak adlandırılan iri tanelere rastlanmaktadır. Özgül ağırlığı; $15,6-18,3 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- **Elektrum (Au,Ag)** : %35-45 Ag içeren bir altın-gümüş izomorfudur. Kübik sistemde uçuk sarıdan gümüş beyazına değişen renklerde izlenir. Özgül ağırlığı; $12-15 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- **Kalaverit (AuTe_2)** : %43,6 Au, %56,4 Te bileşiminde monoklinik sistemde kristallenmiştir. Pirinç sarısından gümüş beyazına değişen renklere sahiptir. Özgül ağırlığı; $9,1-9,4 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- **Krennerit [$(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$]** : %32,99 Au, %7,22 Ag ve %59,79 Te içerir. Ortorombik sistemde kristallenmiştir. Özgül ağırlığı; $8,62 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- **Silvanit [$(\text{Au,Ag})\text{Te}_4$]** : %24,19 Au, %13,22 Ag ve %65,59 Te bileşimindedir. Monoklinik sistemde gümüşü beyaz renk hakimdir. Özgül ağırlığı; $8,07-8,24 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- **Petzit (AuAg_3Te_2)** : %25,5 Au, %42 Ag, ve %32,5 Te bileşimindedir. Kübik sistemde kurşuni griden çelik grisine değişen renklerde izlenir. Özgül ağırlığı; $9,1 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Yüce, 1995) .

Bunların dışında ekonomik olarak işletilen altın yataklarında bulunan diğer altın mineralleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.1 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Ekonomik olarak işletilen altın yataklarında bulunan diğer altın mineralleri ve kimyasal formülleri (Yüce, 1995)

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Mineralin Adı	Kimyasal Formülü
Bakırlı altın	(Au,Cu)	Koskovit	AuCuTe ₄
Porpesit	(Au,Pd)	Nagyasit	AuPb ₅ (Te,Sb) ₄ S ₅
Maldonit	Au ₂ Bi	Fişçeserit	AuAg ₃ Se ₂
Montbreyit	(Au,Sb) ₂ Te ₃		

2.3. Altının Kullanım Alanları ve Teknolojideki Yeri

Altın özellikle kuyumculukta mücevher yapımında, porselen ve cam yüzeylerin kaplanmasında ve süslenmesinde kullanılmaktadır.

Yüksek iletkenlik özelliği, kimyasal tepkimelere kolay girmemesi, oksitlenmeye ve sülfürlenmeye karşı direnci nedeniyle düşük gerilim ve akım kullanılan elektronik cihazların parçalarında ve bilgisayar endüstrisinde kullanılmaktadır.

Kızılötesi ışınları iyi yansıttığından altın filmleri ısı radyasyonunda, kurutma cihazlarında ve büyük binaların ısı yalıtımlı camlarında kullanılır (Yılmaz, 1997). Meclis ve tapınak gibi yapılarda kısmen yapının saygınlığını ifade etmek için kısmen de kızıl ötesi ışığı yansıtarak içerisini serin tutmak amacı ile çatıların çok eskiden beri altınla kaplandığı görülür.

Tıpta, ilaç sanayisinde ve diş hekimliğinde de sıkça kullanılmaktadır. Örneğin tıpta kanser ve diğer bazı hastalıkların tedavisinde koloidal altın süspansiyonu kullanılır. Diş hekimliği ve tıpta kullanılan altın, saf halde ya da alaşım halinde kullanılır. Alerji yapmaması, leke tutmaması, kararmaması, Ag, Cu, Pt, Pd ile alaşımlarının mekanik özelliklerinin iyi olması, soy olmaları, orta seviyedeki ergime sıcaklığı ve uygun yaşlanma direnci nedeniyle diş hekimliğinde kullanılmaktadır (Kakı, 1995; Yılmaz, 1997).

Ayrıca altın, madalya yapımında, iletişim ve uzay teknolojilerinde (Anonim, 2002 a), jet motoru parçalarının birleştirilmesinde sert lehim alaşımları olarak karşımıza çıkar (Yılmaz, 1997).

Ekonomide dünya altınının büyük bir kısmı hükümetler tarafından çubuklar halinde merkez bankalarında tutulur ve uluslararası para dengelerini korumada kullanılır. Kullanılan standart altın çubuklar dünyada az sayıdaki arıtım evleri tarafından üretilir. Ayrıca altın, para yapımında ve halk tarafından tasarruf aracı olarak kullanılır (Kakı, 1995; Yılmaz, 1997).

2.3.1. Dünya altın potansiyeli, üretimi ve tüketimi

Bugün dünyada 43000 ton işlenebilir olmak üzere 75000 ton altın rezervi olduğu tahmin edilmektedir (Özbayoğlu, 1997). Dünya altın stoklarının bir kısmı merkez bankaları rezervlerinde bulunmakta ve geri kalan kısmı ise genellikle mücevher ve süs eşyası olarak kullanılmaktadır (http 1, 2005). Dünyada 1989-1998 yılları arasında altın üretiminin ülkelere göre dağılımı Ek Açıklamalar- B'de verilmiştir. Dünya altın üretimi 1999 yılında toplam 2540 ton, 2000 yılında ise 2381 ton olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2002 a; Çölaşan, 2002; Güyagüler, 2002).

1970 'lerden beri yapılan altın madeni ve üretimi araştırmalarının yoğunlaşmasıyla, düşük tenörlü ama daha büyük rezervli altın madenlerine ulaşılmıştır. Bu tarihten sonra, düşük tenörlü ve büyük rezervli madenlerin bulunduğu ABD, Filipinler, Avustralya ve Çin gibi ülkelerde altın üretimi artmıştır (Yılmaz, 1997). Dünyada halen üretim yapılan madenlerde altın içeriği 2-15 g/ton arasında değişmektedir (Özbayoğlu, 1997).

Dünya altın üretiminin yaklaşık %55-60 'ı Güney Afrika, ABD, Avustralya ve Kanada tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeler, toplam 43000 ton olan dünya

altın rezervinin % 65 'ine ve işleyen maden sayısının yaklaşık %60 'ına sahiptir (DPT, 2001). Altın üretimine 1980 'li yılların başlarında başlayan Çin ise büyük bir gelişme göstererek, 2000 yılında ilk beş arasına girmeyi başarmıştır (Anonim, 2002 a). 1998 yılına göre dünyada altın üreticisi ilk on ülke sıralaması Çizelge 2.2 'de ve altın üreticisi ilk on kuruluş ise Çizelge 2.3 'te verilmiştir.

Çizelge 2.2. Altın üreticisi ilk on ülke sıralaması (DPT, 2001).

SIRA	ÜLKE	ÜRETİM (ton)
1	Güney Afrika	474
2	ABD	364
3	Avustralya	313
4	Kanada	164
5	Çin	161
6	Endonezya	139
7	Rusya	127
8	Peru	89
9	Özbekistan	81
10	Gana	73

Çizelge 2.3. Altın üreticisi ilk on kuruluş (DPT, 2001).

SIRA	ŞİRKET	ÜLKESİ	ÜRETİM (ton)
1	AngloGold	G.Afrika	239
2	Newmont Gold	ABD	127
3	Gold Fields Ltd.	G.Afrika	123
4	Barrick Gold	Kanada	100
5	Placer Dome Inc.	Kanada	91
6	Rio Tinto	İngiltere	88
7	Homestake	ABD	70
8	Freeport McMoRan	ABD	69
9	Ashanti Goldfields	Gana	48
10	Normandy	Avustralya	48

Dünya altın arz-talep dengesi 1989-1998 yılları itibariyle Çizelge 2.4 'te verilmiştir. 1999 yılının ilk üç çeyreğindeki altın talebi, 1998 yılına göre %22 artarak 2472 ton'a ulaşmıştır (DPT, 2001). Dünyada 2000 yılında altın tüketimi 3294 ton olmuştur (Anonim, 2002 a). 2000 yılında dünyada maden aramalarına harcanan 2,83 milyar doların %55 'i altın aramaları için kullanılmıştır (Anonim, 2002 a).

Çizelge 2.4. Dünya altın arz-talep dengesi (DPT, 2001)

ARZ (ton)										
YIL	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Cevherden üretim	2063	2133	2159	2234	2287	2279	2274	2357	2480	2555
Resmi satışlar	434	198	111	622	464	81	173	275	376	412
Hurda altın	400	531	482	488	576	617	625	641	629	1098
İleri dönük satışlar	178	234	66	174	116	163	535	125	472	58
Yatırımdan ayrılma	1	-	310	-	-	165	-	119	271	-
TOPLAM ARZ	3076	3096	3128	3518	3442	3305	3606	3518	4228	4123
TALEP (ton)										
YIL	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Mücevher imalatı	2048	2188	2358	2760	2553	2618	2791	2850	3342	3145
Diğer imalat	499	495	518	446	488	457	503	486	563	564
Külçe	530	224	252	282	162	231	306	182	323	155
Yatırım	-	189	-	30	239	-	6	-	-	260
TOPLAM TALEP	3076	3096	3128	3518	3442	3305	3606	3518	4228	4123

Dünya altın imalatı ülkeler sıralaması 1998 yılı verilerine göre Çizelge 2.5 'te verilmiştir. Dünyada ülkelere göre mücevher tüketimi sıralaması ise 1998 yılı verilerine göre Çizelge 2.6 'da verilmiştir.

Çizelge 2.5. Dünya altın imalatı ülkeler sıralaması (DPT, 2001)

SIRA	ÜLKE	İMALAT (ton) (hurda dahil)
1	Hindistan	721,6
2	İtalya	547,0
3	ABD	309,3
4	Çin	189,2
5	Türkiye	180,8
6	Japonya	151,3
7	Suudi Arabistan	137,1
8	Mısır	118,0
9	Tayvan	74,9
10	Hong Kong	68,3

Çizelge 2.6. Dünya mücevher tüketimi (DPT, 2001)

SIRA	ÜLKE	TÜKETİM (ton) (hurda dahil)
1	Hindistan	650
2	Avrupa Birliği	420
3	ABD	371
4	Çin	243
5	Suudi Arabistan	191
6	Türkiye	137
7	Mısır	135
8	İtalya	109
9	İngiltere	68
10	Tayvan	66

2.3.2. Türkiye'nin altın potansiyeli, üretimi ve tüketimi

MTA'nın ortaya koyduğu verilere göre, Türkiye'nin jeolojisi altın cevherleşmesine çok elverişlidir. Özellikle ülkemiz, yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesi sonucu ekonomik kaynaklar haline dönüşen tonda birkaç gram altın içeren düşük tenörlü (epitermal) altın yatakları bakımından ümit vericidir. Yerli ve

yabancı yatırımcıların ülkemizde altın madenciliğine büyük ilgisinin nedeni de budur (http 2, 2002).

Ülkemizdeki gerçek altın potansiyelinin ne kadar olduğu konusu biraz tartışmalı olsa da, rezerv konusunda hemen hemen görüş birliği sağlanmış durumdadır (Yılmaz, 2002). Bir araştırma sonucuna göre tahmini altın potansiyelimizin 6500 ton kadar çıkabileceği hesaplanmıştır (DPT, 2001). Sözü edilen 6500 ton altın, ülkemizin jeolojisinden hareketle beklenen henüz keşfedilmemiş altın potansiyeli olup, yeterli arama çalışmalarıyla ortaya konmuş ve ekonomik olarak işletilebileceği kanıtlanmış altın rezervi değildir. Yeterince arama yapılırsa ülkemizdeki benzer jeolojik ortamlarda da ABD, Kanada gibi yoğun olarak aranmış bölgelerdeki bilinen altın varlığı kadar bir altın potansiyelinin var olabileceği varsayımına ya da beklentisine dayanmaktadır. Böyle varsayım ve beklentilere dayalı bölgesel kaynak tahminleri, arama çalışmalarının planlanması için gerekli ve yeterli olmasına karşın, üretim planlaması ve altın madenciliğinin gelir tahminleri için yeterli güvenilirlikte veri olarak kabul edilemez. Çünkü üretim planlaması ortaya konmuş ve ekonomik olduğu kanıtlanmış kaynaklara (rezervlere) göre yapılabilir (http 2, 2002).

Altın madenciliği yapmakta olan şirketlerin kendi rakamlarının ve yayımlanmış çeşitli verilerin yorumlanmasına göre Türkiye'nin bilinen ve envanteri yapılmış toplam altın rezervi 575 ton (MTA'ya göre 338 ton)'dur (DPT, 2001). Türkiye'nin bilinen altın rezervi miktarları Çizelge 2.7 'de verilmiştir. İşletilebilir altın yatakların toplam altın rezervi yaklaşık 240 ton'dur ve Çizelge 2.8 'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu değerler, aramaların sürdürülmesi halinde, gerek bilinen yataklarda bulunacak ek kaynaklar ve gerekse keşfedilecek yeni yataklarla çok daha artabilir. Arama çalışmaları süren yataklar ve bilinenler Ege ve Doğu Karadeniz bölgelerinde belirgin biçimde yoğunlaşmaktadır (DPT, 2001).

Çizelge 2.7. Türkiye'nin bilinen altın rezervleri (DPT, 2001)

YATAK TÜRÜ	ALTIN (TON)	%
İşletilebilirliği söz konusu yataklar	240	42
İşletmeye hazır yataklardaki muhtemel rezerv	180	31
Potansiyel yataklar	80	14
Altının yan ürün olduğu işletilen yataklar	55	10
Altının yan ürün olduğu potansiyel yataklar	20	3
TOPLAM	575	100

Çizelge 2.8. Türkiye'deki işletilebilir altın yataklarının rezervleri (Şubat 2000 itibariyle) (DPT, 2001).

YATAK	TENÖR (g/ton)	REZERV (ton)	ALTIN (ton)
İzmir-Bergama-Ovacık	9	2 980 000	26,82
İzmir-Seferihisar-Efemçukuru	12,65	2 500 000	31,62
Uşak-Eşme-Kışladağ	1,43	74 000 000	105,8
Balıkesir-Havran-Küçükdere	6,43	1 410 000	9,07
Eskişehir-Sivrihisar-Kaymaz	6,04	974 000	5,88
Gümüşhane-Mescitli-Mastra	12	1 000 000	12
Çanakkale-Kirazlı-Akbaba	1,25	8 000 000	10
Artvin-Cerrattepe	4	8 200 000	32,8
	1,2	3 900 000	4,68
GENEL TOPLAM			238,67

Türkiye'de 8 'i işletmeye hazır olmak üzere 32 işletme ruhsatlı altın sahası bulunmaktadır. Ancak siyanürle altın özütleme yöntemine karşı kamuoyunda oluşan çevre kaygıları nedeniyle bugün işletmeye alınabilecek 8 altın yatağından sadece Bergama - Ovacık'taki tesislerde üretim yapılmaktadır. Bergama - Ovacık Altın Madeni'nin 8 yıl süreyle işletilerek yılda 300000 ton cevher çıkarılması ve 24 ton altın - 24 ton gümüş elde edilmesi planlanmıştır (http 2, 2002; DPT, 2001).

Altın tüketiminde, dünyada ilk sıralarda yer alan Türkiye'nin 1989-1998 yılları arası altın ithalatı Çizelge 2.9 'da verilmiştir. 1999 yılının ilk üç çeyreğindeki talep, 1998 'deki aynı döneme oranla % 20 gerileyerek 117 tona düşmüştür (DPT, 2001). 2000 yılında ise 200 ton altın ithal edilmiştir. İthal edilen altının, tahmini yarısına yakın bir kısmı işlendikten sonra mücevherat biçiminde kayıtlara girmeksizin ihraç edilmektedir (http 3, 2001).

Çizelge 2.9. Türkiye'nin altın ithalatı (DPT, 2001)

YIL	ALTIN (ton)	YIL	ALTIN (ton)
1989	90	1994	48
1990	145	1995	106
1991	113	1996	136
1992	130	1997	186
1993	163	1998	156

Türkiye, 1998 yılı itibariyle dünya altın imalatında 181 tonla beşinci ve dünya mücevher tüketiminde 137 tonla altıncı sıradadır. Yılda ortalama 160 ton altın ithal edilmektedir (DPT, 2001). Türkiye'de yastık altı diye tabir edilen ve insanların üstlerinde taşıdıkları altının 5000 ton olduğu tahmin edilmektedir (Yılmaz, 1997).

2.4. Türkiye'de Altın Madenciliğinin Geleceği

Ülkemizde madenciliğin geçmişi çok eskilere dayanmaktadır. Anadolu'daki birçok medeniyet yeraltı kaynaklarını değerlendirmiştir. Cumhuriyetimizin ilk yıllarında, madenler sanayileşmenin ana unsuru olarak görülmüş ve işletilmeleri doğrultusunda ciddi girişimler gerçekleştirilmiştir (http 1, 2005). Kütahya-Gümüşköy'deki gümüş madenini 1987 yılından beri işleten Eti Holding, Cumhuriyet dönemindeki tek değerli maden işletmecisi kuruluştur (DPT, 2001).

MTA Genel Müdürlüğü, ülkemiz maden kaynaklarını aramak, ekonomik değer taşıyan maden yataklarını bularak verimli şekilde işletilmelerine ışık tutmak suretiyle ekonomimize hizmet eden bir kurumumuzdur. MTA, maden arama çalışmaları kapsamında değerli metallere yönelik yoğun arama programları uygulamakta ve yeni altın yatakları bulmayı amaçlayan arama projelerine de özel bir önem vermektedir. MTA Genel Müdürlüğünde günümüzün en ileri teknolojisiyle donatılmış bir Uzaktan Algılama Merkezi hizmet vermekte ve maden aramalarında uydu görüntülerinden yararlanılmaktadır (http 2, 2002; DPT, 2001).

Maden Kanunu'nun ve yabancı sermayeyi teşvik eden 3213 sayılı mevzuatının 1985 yılında yürürlüğe girmesiyle, yerli madencilik kuruluşlarının yanında, 17 yabancı şirket altın arama ve işletme için Türkiye'ye gelmiştir (http 1, 2005; DPT, 2001).

Bu şirketlerden ilk olarak 1989 'da sermayesi Avustralya, Fransa ve Kanadalı gruplara ait Eurogold şirketi Bergama'da altın madeni bulmuştur. Eurogold (Normandy), bir süre sonra da Gümüşhane-Mastra'daki altın madenini bulmuştur. Kanada sermayeli Cominco şirketi, 1990 'da Artvin Cerattepe'de altın madeni bulmuştur. Aynı şirket, Artvin, Çanakkale ve Fatsa'da da altın yatakları bulunduğunu açıklamıştır. Güney Afrika ve Kanada sermayeli Eldorado Gold şirketine bağlı Tüprag, Uşak'ın Eşme ilçesine bağlı Ovacık köyü Kışladağ mevkiinde son yıllarda dünyada ortaya çıkarılan en büyük altın yatağını bulduklarını açıklamıştır. Açıklamaya göre Kışladağı'nda 105 ton altın rezervi vardır ve işletme hazırlıkları hızla sürmektedir. Tüprag ayrıca, Balıkesir Havran'da, Eskişehir Sivrihisar'da ve İzmir Efemçukuru'nda da altın madenleri bulmuştur (http 3, 2001; Anonim, 2002 b).

Altın arama ve işletme için Türkiye'ye gelen 17 yabancı şirketten 1999 yılı itibariyle sadece üç tanesi (Eurogold Madencilik, Tüprag, Cominco) kalmış diğerleri, işletme ruhsatlarına sahip oldukları halde, altın madenciliği için yatırım ortamının uygun olmadığına karar vermişlerdir. Şubat 2000 itibariyle, mevcut altın-gümüş işletme ruhsatları 28 adettir (DPT, 2001). Danıştay'ın 26 Temmuz 2001 tarihindeki

kararından sonra Bergama'daki tesis günde 10 kilo altın üretmeye başlamıştır (http 3, 2001).

Bergama-Ovacık altın madeni 1989 yılında Eurogold madencilik tarafından bulunmuş, 2001 yılında Normandy Madencilik adını almış, 2002 yılında ise Avustralyalı Normandy Mining ile Newmont Mining Corporation birleşmiş ve Normandy'nin Ovacık altın madenini aynı yılın başında devralmıştır. Mart 2005 tarihinde ise Koza Davetiye Mağaza İşletmeleri ve İhracat A.Ş. ve Koza-İpek Holding A.Ş. firması, Normandy Madencilik A.Ş. 'nin bütün hisselerini Newmont Mining Corporation şirketinden satın almıştır. Böylece, Türkiye Cumhuriyeti tarihinde ilk kez bir Türk şirketi altın üretimine başlamıştır. Ayrıca bu şirket, Normandy Madencilik A.Ş.'nin Dedeman Madencilik A.Ş. ile yarı yarıya ortak olduğu Gümüşhane-Mastra altın madeninin %50 hissesini de almıştır. Dedeman ile ortak olduğu Mastra sahası dışında, Mastra madeninin yakın çevresindeki 7 adet altın sahasının ruhsatı da bu şirkete aittir. Şirket bu sahalarda arama ve değerlendirme çalışmalarına halen devam etmektedir (http 10, 2005; http11, 2005).

Türkiye Madenciler Derneğinin raporuna göre, Türkiye'de 8 sahada önemli miktarlarda belirlenebilen altın rezervinin toplam üretim değeri 4 milyar 520 milyon dolar olup bu rezervlerin toprak üstüne çıkarılarak ekonomiye kazandırılması için, 830 milyon dolarlık yatırım gerekmektedir (http 4, 2003). Bu madenler işletmeye açıldığında Türkiye yılda yaklaşık 20 ton altın, 120 ton da gümüş üretip, yılda 180 milyon dolarlık ihracat yapabilecektir. Bu madenlerin ülke ekonomisine dolaylı katkısı 11 milyar dolar ve devlet kasasına girecek para ise 1 milyar 800 milyon dolar olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu projelerde tahmini doğrudan istihdam 1440 kişi, dolaylı istihdam ise 21000 kişidir (http 3, 2001; DPT, 2001).

Altın potansiyeli devreye sokularak, ortalama 160 ton/yıl olan altın ithalatımızın bir kısmı yurt içindeki üretimle karşılanabilecektir. Altın üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilebilecek 120 ton gümüş, Gümüşköy'de üretilen 90 ton ile birlikte yıllık gümüş ithalatımızın tamamını karşılayabilecektir (DPT, 2001).

Ülkemizde yılda işlenen altının yaklaşık 140 tonu yurt dışına gitmektedir. Bu altınlar, Türk malı değil ithal ettiğimiz külçe altınlardır. Bizim yaptığımız sadece işçiliktir. Halbuki kendi altınımızı işleyip yurt dışına satabilsek ülkemizde kalan katma değer çok daha fazla olacaktır (Anonim, 2002 b).

Ülkemizde son yıllarda bulunan altın yataklarının işletmeye alınması gündeme geldiğinden beri, çevre kaygıları ve altın madeninin ekonomik cazibesinin de etkisiyle, kamuoyunda altın madenciliği üstüne yoğun bir tartışma sürdürülmektedir (http 2, 2002). Tartışılan konu altın üretilmesinde siyanür kullanılmasında odaklanmaktadır. Etibank tarafından Kütahya-Gümüşköy’de yıllardır siyanür kullanarak gümüş üretilmektedir (Anonim, 2002 b).

Değerli metallere yönelik yatırımlar, Türkiye’de mevcut yönetmelik ve standartlar kapsamında yapılmaktadır. Halen kurulu durumdaki Bergama-Ovacık altın madeni tesisi de yürürlükteki mevzuata uygun olarak bütün izinler alınarak yapılmıştır. Madencilik ve çevre koruma açısından dünya standartlarının üzerinde en modern teknoloji ve en iyi çevre yönetimi standartlarının sağlandığı iddia edilmektedir.

Altın madenciliği karşıtı olarak yapılan çevre eylemleri, yatırımların gerçekleştirilememesi ve muhtemel yatırımcıların daha uygun ülkeleri seçmesi altın madenciliği ve genelde madencilik sektörü için olumsuz bir durumdur (DPT, 2001). İşletmeye hazır durumdaki birkaç yatakta üretime başlanması yatırımcıları cesaretlendirecek, beklenen potansiyelin açığa çıkarılarak ekonomimize kazandırılması sürecini hızlandıracaktır (http 2, 2002).

Türkiye’nin olumlu jeolojik koşullarında beklenen kıymetli metal maden potansiyelini ortaya çıkarabilmek için aramacı kuruluşların yatırımlarını teşvik edici düzenlemelerin yapılması ve belirsizliklerin giderilmesi gerekmektedir. Türkiye’de altın madenciliğinde yatırım ortamının düzeltilmesi durumunda, aramaların yeniden başlamasıyla birlikte yeni rezervlerin bulunması ve bunların işletmeye hazırlanması için

gerekli süre, dünya madencilik istatistiklerine göre, 4-10 yıl arasında değişmektedir. Bu şirketlerin daha önce buldukları yatakları işletmeye hazırlamaları ise 2-5 yıl kadar sürecektir. Mevcut projelerin işletmeye alınmasıyla Türkiye, Avrupa'nın en fazla altın üreten ülkesi olabilecektir. VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Dönemi sonunda Türkiye'nin işletilebilir altın rezervinin 1000 ton metal altın rezervinin üzerine çıkacağı tahmin edilmektedir (DPT, 2001).

Unutulmamalıdır ki çevre, bizim ve gelecek nesillerimizin üzerinde yaşayacakları alanlardır. Tıpkı yerüstü kaynakları gibi, yeraltı kaynakları da birer doğal kaynaktır ve ülkemizin doğal zenginlikleridir. Yeraltı servetlerimizin de dengeli bir şekilde toplumun hizmetine sunulması ve ekonomiye kazandırılması sağlanmalıdır. Madencilik ve sanayi süreçlerinde, olumsuz etkiler en aza indirilerek üretime devam edilmelidir ([http 1](http://1), 2005).

3. CEVHERLERDEN ALTIN ÜRETİMİ

Altın; doğrudan altın madenlerinden, rafine bakır ve diğer metallerin üretiminde yan ürün olarak ya da altın hurdalarından olmak üzere başlıca üç şekilde elde edilmektedir (http 1, 2005). Altın doğada nabit metal halinde başlıca iki şekilde oluşmuş cevher yatakları içinde bulunmaktadır :

Birincil cevher yatakları; kayalar içinde ilk oluşum konumunu koruyan cevher yataklarıdır. Bu yataklar altının kayalar içinde bulunuş şekillerine göre iki grupta toplanır.

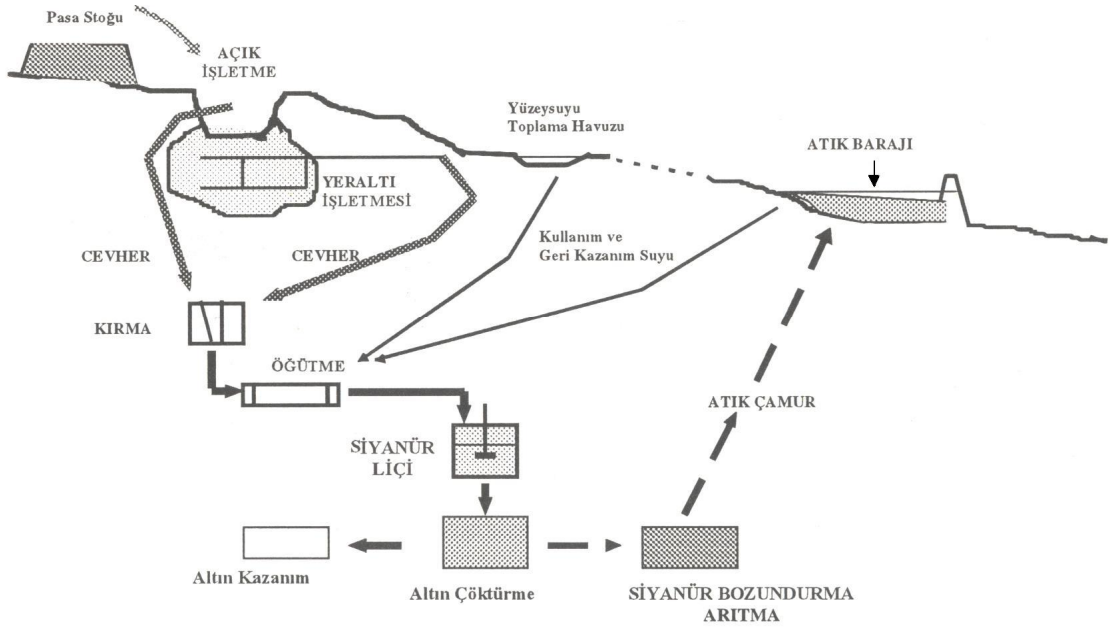
- Damar tipi cevher yatakları; kayalar içindeki çatlakları dolduran damarlar şeklinde, diğer kayalar içinde yerleşmiş mineral topluluklarıdır. Genelde iri taneli altın taneciklerini içeren bu tür yataklarda rezervler sınırlıdır. Bu tür yataklar antik çağlardan beri işletilen cevher yatağı türüdür.

- Epitermal cevher yatakları; belirli tipteki volkanik kayalar içinde termal su dolaşımı ile saçılmış olarak bulunan cevher yataklarıdır. Bu tür yataklarda, kayadaki altın içeriği düşük olmasına karşın rezervler büyüktür. Bu tür yataklarda altınla birlikte arsenik, antimon, gümüş, cıva, talyum ve bizmut bulunabilir. Bu tür yatakların aranmasında sıcak su kaynaklarının bulunduğu alanlar ve eski cıva ve antimon işletmelerinin çevreleri potansiyel önem taşımaktadır. Ülkemizde belirlenen altın yataklarının çoğunluğu epitermal yataklardır. Bu tür yataklardaki cevherleşme özelliğinden dolayı, altın kazanımı günümüzde siyanür kullanımı ile yapılmaktadır (Zanbak, 1997; Erler, 1997).

İkincil cevher yatakları (Plaser); jeolojik devirlerde kayalarda oluşan doğal ayrışma ve erozyon türü kitle hareketleri nedeniyle birincil yataklardaki ana kayadan kopan altın taneciklerinin su ile taşınıp kum ve çakıllı malzemelerle birlikte belirli yerlerde toplanması ile oluşan maden yataklarıdır. Genelde gözle görülebilir irilikteki altın taneciklerini içeren bu tür altın yatakları yakın tarihi devirlerde en fazla işletilen

cevher yatağı türüdür. İşletilmesi nispeten daha kolay olan bu tür cevher yataklarındaki altın işletmeciliği, dünyada bilinen rezervlerin tükenmesi sonucu azalmaktadır.

Altın içeren maden yatakları, yerüstü ve yeraltı madencilik yöntemleri ile kazılır ve elde edilen cevher yerüstü işleme tesislerinde işlenerek altın elde edilir. Altın cevheri arama ve işletilmesi sırasında kullanılan kazı ve artık kayaç depolaması yöntemleri herhangi bir maden işletmesinde kullanılan yöntemlerden farklı değildir. Cevherlerden altın üretimi için yapılan çalışmaların ana hatları Şekil 3.1 'de gösterilmiştir (Zanbak, 1997).



Şekil 3.1. Cevherlerden altın üretimi için yapılan çalışmaların ana hatları.

Altın madenciliğinde en çok kullanılan yöntemler plaser madenciliği ve damar madenciliğidir. Plaser madenciliğinde altının yüksek özgül ağırlığından yararlanılır. Bu yöntemde kullanılan en ilkel araç olan oluklu tavaya, içinde altın bulunan toprak ya

da çakıl ile bol su konur. Tava sallanarak döndürölüp, altından daha hafif olan diğer maddeler su ile birlikte tavadan dışarı atılırken, altın ve diğer ağır madenler tavada kalır. 19. yüzyıl sonlarına doğru ise plaser madenciliğin bir türü olan hidrolik madencilik yöntemine başvurulmuştur. Bu yöntemde ise dağ yamaçlarındaki altın içeren kalın çakıl kütleleri üzerine basınçlı su püskürtölerek kırılır ve yine aynı su ile yıkanır. 20. yüzyıl başlarında ise plaser madenciliğinin en çok kullanılan türü olan tarama yöntemine geçilmiştir. Bu yöntemde ise, sürekli dönen kepçelerden oluşan bir aygıttan yararlanır. Damar madenciliğinde ise yeraltında bulunan altın damarlarına ulaşabilmek için damara kadar inen bir kuyu kazılır ve sonra da yatay kazıya geçilir (http 1, 2005; Yılmaz, 1997).

Altın madenciliğinin diğer madencilik işlerinden farkı; kazanılan cevherdeki altının, kayaç içindeki mineralojik yapısına göre, uygun teknikler kullanılarak zenginleştirilmesinde ve kimyasal yöntemlerle serbestleştirilerek kazanılmasındadır (Zanbak, 1997). 75 mikrondan daha büyük altın tanecikleri yerçekimi ile zenginleştirme, 44 mikrondan daha küçük altın tanecikleri ise yüzdürme (flotasyon) yöntemiyle elde edilir. Amalgamasyon yönteminde ise temel ilke, cıva ile çalkalanan altın parçacıklarının birbirlerine ve cıva kaplı bakır levhaya yapışmasıdır. Verimi oldukça düşük olan bu yöntem artık pek uygulanmamaktadır (Yılmaz, 2002).

Altın kayaçlar içinde çoğunlukla gözle görölemeyecek kadar küçük tanecikler şeklinde dağılmış olarak bulunur. Günümüzde ton başına çok düşük miktarlarda altın içeren cevherlerden altın elde edilmesi amacıyla siyanürle özütleme teknolojisi kullanılmaktadır. Altının siyanürde çözünebildiği ilk olarak 1846 'da fark edilmiş ve 1887 'de düşük tenörlü altın cevherlerine siyanürleme yöntemi uygulanmıştır. Halen dünyada altın üretiminin yaklaşık %85 'i bu yöntemle yapılmaktadır (http 1, 2005; Yılmaz, 2002). Siyanürle özütleme ile altın elde edilmesi, kırma-öğütme, siyanürleme, aktif karbona yüzey soğurma, aktif karbondan sıyırma, elektroliz ve atıkların arıtılması aşamaları ile gerçekteşmektedir.

Altın içeren cevher önce öğütülerek toz haline getirilir. Öğütülerek serbest hale getirilen altın zerrecikleri, tankta ya da yığın özütleme yöntemiyle siyanürlemeye tabii tutulur ve altın çözeltiye alınır. Bu çözelti içindeki altın çeşitli yöntemlerle kazanıldıktan sonra, geriye kalan ve altın içermeyen atık çamur bir atık barajında toplanarak zaman içinde doğal bozunmaya terk edilir (http 1, 2005; Güyagüler, 2002).

Bilindiği gibi siyanür zehirlidir ve toprağa, suya ve havaya karıştığı zaman her türlü canlı açısından zararlı olmaktadır. Gerek tehlikenin niteliği, gerekse büyüklüğü ve önemi, bu tür madencilik faaliyetleri için madenciliğin yapılacağı arazinin jeoloji (kayaçların fiziksel, yapısal ve jeolojik özellikleri), jeokimya (kayacın ve bileşenlerinin kimyasal yapısı), jeofizik (kayacın ve bileşenlerinin fiziği, tektoniği ve arazinin deprem kuşağında olup olmadığı), biyokimya ve hidroloji (yüzey ve yeraltı sularının özellikleri, akışı, dağılımı) konularında çok detaylı olarak incelenmesini ve yeraltı ve yerüstünün gereğinde üç boyutlu haritalarının çıkarılmasını gerektirmektedir (Eskikaya, 1997).

Maden arama çok miktarda yatırım gerektiren pahalı bir işdir. Bu tür yatırımlarda risk faktörü de çok yüksektir. Aramayı yapacak olan şirket ya da kuruluşun, öncelikle “benzeşim modeli” olarak adlandırılan bir model oluşturması gerekmektedir. Bu modelde, bölgesel ve yerel ölçeklerde jeolojisi çok iyi bilinen yatakların özellikleri, aramaların yürütüleceği ülke ya da bölge ile karıştırılarak arama ölçütleri ve yöntemleri seçilir. Aramaların sağlıklı yürütülmesi açısından önemli bir nokta da, yeterli bilgi birikimidir (Erler, 1997; Yılmaz, 2002). Ülkemizde aramalar sırasında örneklerin analiz edilebileceği laboratuvar olanaklarının kısıtlı olması da, alınan örneklerin uzun süre beklemesine ya da yurt dışına gönderilmesine neden olmakta, bu durum değerlendirme işlemlerini yavaşlatmaktadır (Yılmaz, 2002). Belirgin sonuçların alınabilmesi, bazı yatakların üretime başlayıp arama sırasındaki varsayımların yatağın görünür verileri ile kontrol edilmesine ve daha sağlıklı arama ölçütleri saptanmasına bağlıdır (Erler, 1997).

3.1. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altın Eldesinde Kullanılan Yöntemler

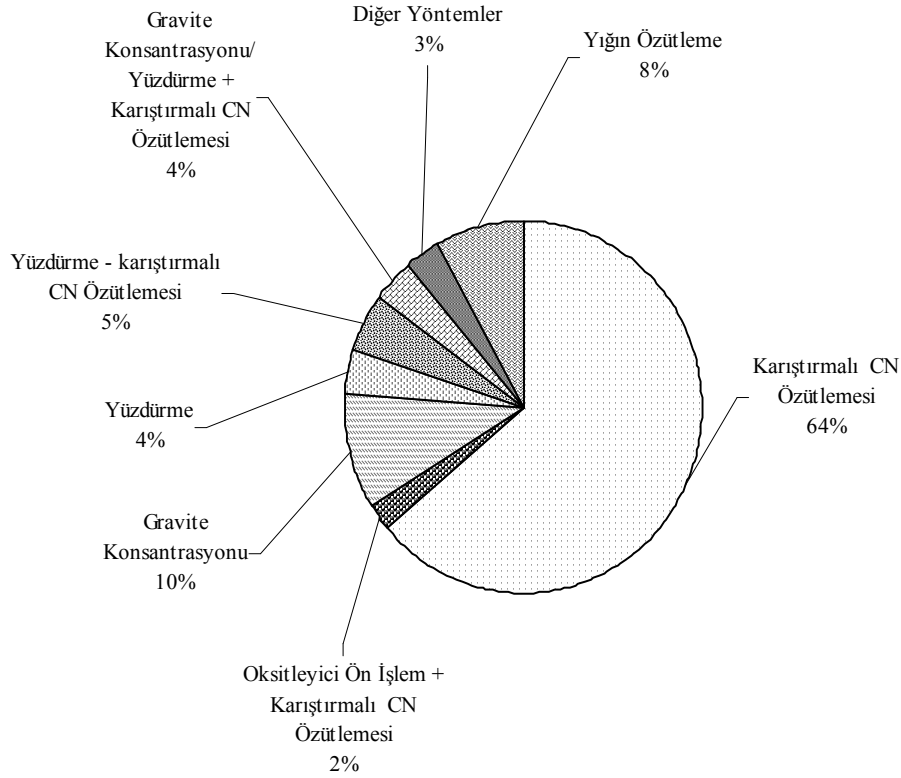
Altın madenciliğinin diğer madencilik işlerinden farkı, kazılan cevherdeki altının kayaç içindeki mineralojik yapısına göre uygun teknikler kullanılarak zenginleştirilmesi ve kimyasal yöntemlerle serbestleştirilerek kazanılmasıdır (Zanbak, 1997).

Günümüz madenciliğinde cevherlerden altın ve gümüş üretimi, fiziksel (jig, sarsıntılı masa, spiral, ağır ortam ayırması), fizikokimyasal (yüzdürme, amalgamlaştırma), kimyasal (özütleme) ve metalurjik yöntemlere göre gerçekleştirilmekte olup uygulanacak yöntemin belirlenmesinde başlıca, cevher yatağının türü, oluşum koşulları, tenörü, yapısal özellikleri ve altının tane büyüklüğü dikkate alınmaktadır (http 2, 2002; DPT, 2001; Yavuz, 2000; Yüce, 1995).

Öğütme, yıkama, çökeltme (gravitasyon) ve yüzdürme (flotasyon) gibi cevher zenginleştirme süreçlerinin olumlu sonuç verdiği serbest ve iri altın taneleri içeren plaserler ile 30-40 mikrondan daha iri tane boyutunda altın serbestleşmesinin sağlanabildiği cevherler için fiziksel yöntemler yeterli olmakta, son ürün elde edilirken ergitme işleminden yararlanılmaktadır.

Kompleks ve bazı epitermal cevherlerde olduğu gibi, altının, diğer minerallerin kafes yapılarına dağılmış olarak ya da kuvars kapanımları içinde ve çok küçük tane iriliğinde bulunduğu cevherler ise kimyasal ve metalurjik süreçler sonucunda değerlendirilebilmektedir. Üretim, genel olarak, cevherin doğrudan ya da yüzdürme ve kavurma gibi ön hazırlama işlemlerinden geçirildikten sonra uygun bir çözücü ile muamele edilerek katı fazdaki altının sıvı faza özütlenmesi ve sıvı fazdan geri kazanılması ilkesine göre yapılmaktadır.

Cevherdeki altının kimyasal çözünme ve yayılım yoluyla sıvı faza özütlenmesini mümkün kılan amalgamlama ve siyanürleme ile bakteriyel, tiyoüre ve asit özütleme gibi yöntemlerden yalnız ilk ikisi tarihsel süreç içinde ve günümüzde endüstriyel boyutlu uygulama alanı bulmuştur. Diğer yöntemlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar sürdürülmektedir (http 2, 2002; DPT, 2001). Halen madenden normal madencilik yöntemleri ile çıkarılan cevherden altın üretimi için dünyada kullanılan yöntemler ve yüzdelik payları Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Dünya’da altın üretimi için kullanılan yöntemler (Yüce, 1995).

Siyanür ile özütleme dışında halen kullanılmakta olan özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme, yüzdürme ve amalgamlaştırma yöntemleri genel hatları ile aşağıda açıklanmıştır.

3.1.1. Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme (Gravitasyon)

Yüksek tenörlü ve iri tane boyutlu [75 mikrondan daha büyük (Yılmaz, 2002)] serbest altın cevherleşmesi içeren yatakların işletilmesinde genellikle gravitasyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu tip yatakların tenörleri yüksek fakat rezervleri düşüktür (Yavuz, 2000).

Bu yöntem, genellikle ön zenginleştirme, bazen de nihai ürün kazanımı amacıyla uygulanmaktadır. Bu yöntemle altını zenginleştirmek için bir ya da birden fazla özgül ağırlık farkına göre ayırma kademelerini içeren süreçler kullanılmaktadır. Altın ile beraberinde bulunan mineraller arasındaki yoğunluk farkının fazla olmasından dolayı etkin olarak kullanılabilen çeşitli ayırıcılar (sarsıntılı masa, daralan oluklar, silindirik deriştiriciler, sonsuz bant deriştiriciler, Mozley masası, MGS (Multi Gravity Separator), santrifüjlü ayırıcılar ve jigler) bulunmaktadır. Tamamen fiziksel bir yöntem olmakla birlikte bu yöntemle elde edilen derişikler son olarak çoğunlukla siyanürlemeden geçirilerek altın elde edilir (Yüce, 1995; Zambak, 1997).

Bu yöntemin yüzdürme ve kimyasal çözünmeye göre üstünlükleri düşük yatırım ve işletme maliyetidir. Ayrıca iri boyutlarda, serbest halde altın tanelerinin gereksiz yere boyutunun küçültülmesi kayıplara neden olmakta ve özütleme süresinin uzamasına yol açmaktadır. Ancak bu yöntemle 0,2 mm'den daha ince taneli altını kazanmak verimli değildir (Kakı, 1995; Yüce, 1995).

3.1.2. Yüzdürme (Flotasyon) ile zenginleştirme

Cevher içinde iri ve ince taneli [44 mikron'dan küçük (Yılmaz, 2002)] olarak sülfürlü minerallerle birlikte bulunan altının zenginleştirilmesi ve siyanürle özütleme gibi diğer altın kazanım süreçlerine hazır hale getirilmesi için kullanılan bir yöntemdir (Yüce, 1995; Zambak, 1997).

Yığın (bulk) konsantre kazanımına yönelik olarak uygulanan yöntemle nabit altın ve altın-gümüş tellürler, sülfürlü mineraller ile birlikte yüzdürülerek konsantre edilir. Yüzdürme konsantreleri genellikle küçük boyutlu serbest altın ve sülfürlü minerallerin bünyesinde kapanımlar halinde altın içermektedir. Eğer konsantre daha çok serbest altın içeriyorsa, amalgamlaştırma ya da doğrudan siyanürleme etkisine bırakılmakta, altının sülfürler bünyesinde olması halinde ise siyanürle özütlemeye uygun hale getirmek üzere kavurma işlemi yapılmaktadır.

Yüzdürme işlemini takiben siyanürlemenin uygulandığı durumlarda, ortamda bulunan yüzdürme ayıraçlarının, siyanürle özütlemeye olumsuz etkileri olduğu belirtilmektedir. Bu olumsuz etki, siyanür tane temasının engellenmesi biçiminde olmaktadır. Kavurma sırasında, yüzeyde bulunan bu organik ayıraçlar parçalanmakta, dolayısı ile kavrulmuş ürünlerin siyanürlemesinde böyle bir sorun ortaya çıkmamaktadır. Bazı örneklerde ise siyanürle özütleme, yüzdürme öncesinde uygulanmaktadır (Yüce, 1995). Bazı metal sülfür cevherlerinin (bakır, çinko, kurşun) yüzdürme işleminde siyanür bastırıcı olarak kullanılmaktadır. Kurşun-çinko, bakır-çinko minerallerinin ayrılmasında siyanür ilavesi çinko mineralini bastırırken diğer minerallerin köpüğe bağlanarak yüzmesine olanak sağlar. Benzer şekilde bu cevherlerde piritin bastırılması işlemi de gerçekleştirilir. Bakır-kurşun ayırımında, bakır mineralleri siyanür ile bastırılır (Mordoğan, 1997).

3.1.3. Amalgamlaştırma

Altın ile cıvanın amalgam yapma özelliğine göre geliştirilmiş çok eski bir altın kazanma yöntemidir. Cıva ile amalgam yapan altın, beraberindeki yantaşlarından ayrılmaktadır. Amalgamlama; alüviyal altını, öğütülmüş cevherdeki serbest altını ve gravite konsantresindeki serbest altını kazanmak için kullanılır (Yüce, 1995; Kaki,1995).

Amalgamlama için altının serbest olması gerektiğinden damar tipi cevherlere kırma ve öğütme işlemleri uygulanır. Amalgamlamaya daha az miktarda malzeme sokabilmek için çoğunlukla, özgül ağırlık farkı ya da yüzdürme ön zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır.

Genel olarak bulamaç haline getirilen cevher ya da konsantre, cıva ile temas ettirilerek, altın tanecikleri ile amalgam oluşturması sağlanır. Yöntemde, altın içeren bulamaç cıva ile kaplanmış bir bakır yüzeyi üzerinden geçirilir, altın cıva tarafından tutulur, yantaşlar ise yüzeyi terk eder. Amalgamlar toplanır ve cıva ile ıslatıldıktan sonra filtre preste ya da bez torbalarda sıkılır ve cıvanın amalgamdan uzaklaşması sağlanır. Katı haldeki amalgamın ısıtılmasıyla cıva buharlaştırılır ve ortamdan uzaklaşması sağlanır. Geriye külçe halinde altın kalır (Yüce, 1995; Kakı,1995).

Büyük ölçeklerde amalgam tekniğini kullanan diğer bir süreç, gravite konsantrelerinin bilyalı ya da çubuklu değirmenlerde, kireç ilavesiyle 16 saate kadar varan sürelerde öğütülmesi ile altın yüzeylerinin ortaya çıkarılması ve sonrasında cıva ilavesiyle 2 saat kadar daha değirmen içinde döndürülmesi esasına dayanmaktadır. Açığa çıkan altın yüzeyleri cıva ile temas ederek amalgam oluşturmakta, oluşan amalgam çeşitli yöntemlerle ayrılmakta, cıvanın fazla kısmı ise amalgamdan süzme (filtrasyon) ile uzaklaştırılmaktadır. Amalgamdaki altın, cıvanın buharlaştırılması ile kazanılmakta, cıva buharları ise yoğunlaştırılarak tekrar kullanılmaktadır.

Amalgam, cıva ve altın yüzeyleri arasında olduğundan, amalgamlaştırma yöntemi, yüzeyleri etkileyebilecek parametrelere karşı oldukça duyarlıdır. Öğütme sırasında altın yüzeylerinin çeşitli mineraller ile kirlenmesi de amalgamlaştırma için olumsuzluk yaratmaktadır (http 2, 2002; DPT, 2001; Yüce, 1995).

19. yüzyılın ikinci yarısından beri alternatif olarak siyanürleme yönteminin geliştirilmesi ve cıva ile çalışmanın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı çok daha özel koşullar gerektirmesi gibi nedenlerle kullanımı azalmıştır. Verimi

oldukça düşük olan bu yöntem, günümüzde daha çok iri boyutlu serbest haldeki altın içeren cevherlerin gravimetrik yolla zenginleştirilmiş konsantrelerine uygulanmaktadır (http 1, 2005; http2, 2002; DPT, 2001; Yüce, 1995).

3.2. Türkiye’de İşletilmesi Planlanan Altın Madenlerinde Uygulanması Öngörülen Üretim Süreçleri

Türkiye’de işletilecek tüm altın madenlerinde aşağıdaki üretim süreçlerinin uygulanması planlanmaktadır:

- Ön işletme hazırlıkları (yol açma, saha düzenlemesi, tesis inşaatı),
- Cevher kazısı (açık işletme ya da yeraltı işletmesi),
- Cevher kırma ve eleme,
- Cevher öğütme, tank içinde siyanürle özütleme ve çözeltideki altının kazanılması,
- Dore altın ve gümüş bulyonlama,
- Siyanür bozundurma, atıksu arıtımı, su yönetimi,
- Pasa ve süreç atıklarının yönetimi ve depolanması,
- Maden sahası rehabilitasyonu (kapatma süreci ve sonrası).

Uygulanması planlanan bu işlemler; cevherden altın kazanımına özgü olan siyanürle özütleme, altın kazanımı ve siyanür bozundurma dışında tipik madencilik ve izabe işlemleridir. Öğütülmüş cevher içindeki altının serbestleştirerek kazanılması amacıyla kullanılan siyanürle özütleme altın ve gümüş madenciliğine özgü bir işlemdir. Türkiye’de işletilmesi planlanan altın madenlerinde öğütülen altın cevheri siyanür çözeltisi ile süreç tankları içinde işleme tabi tutulacaktır (Zanbak, 1997).

3.3. Maden Sahası ve Atık Barajı Rehabilitasyonu

Madencilik çalışmaları cevherin çıkarıldığı alanlarda kazı, dolgu ve inşaat işlemlerinin yapılmasını gerektirir. Çevre duyarlılığı ile yapılan madencilik, yerüstü ve yeraltı çalışmaları sırasında çevre üzerinde olabilecek etkileri en aza indirecek şekilde yapılabilir (Zanbak, 1997). Altın madenciliğinde de, çıkartılan cevherdeki altının kazanımı için, doğayı belli ölçüde tahrip etmeden madencilik yapmak mümkün değildir (Eskikaya, 1997).

Günümüzde açılacak olan madenler ÇED raporları hazırlandıktan sonra işletmeye alınmaktadır. ÇED raporlarında çevre koruma açısından alınması gereken önlemler inşaat safhasından önce belirlenmekte, taahhüte bağlanmakta ve işletme sırasında ve sonrasında bu taahhütlere uygunluk denetlenmektedir. Toplumlarda artan çevre duyarlılığı diğer sanayi sektörlerinde olduğu gibi madencilik sektörünü de çevreye daha duyarlı çalışmaya zorlamaktadır. Özellikle uluslararası şirketler, geçmişte işletip kapattıkları maden sahalarının rehabilitasyonunu üstlenmektedirler.

Madencilik çalışmalarında iki çeşit atık çıkmaktadır. Birincisi madenin açığa çıkarılması için üzerinden alınması gereken örtü malzemesidir. Bu malzemeye “pasa” denir. İkincisi ise cevher işlemden geçirildikten sonra arta kalan ve genellikle öğütülmüş ince malzemedir. Bu malzemeye genel olarak “süreç atıkları” (ya da sadece “atık”) denir. Açık işletmelerdeki cevhersiz örtü ve yeraltındaki cevherin yantaşlarından oluşan pasa atıklarına aşağıdaki yöntemler uygulanmaktadır:

- Uygun alanlara dökülür, teraslanır ve bitki yetiştirmeye uygun toprakla örtülerek çimlendirilir ya da ağaçlandırılır.
- İşletme süresince belirli alanlarda geçici olarak depolanır ve işletme ilerledikçe ya yeraltı açıklıklarına ya da yerüstü işletme çukuruna doldurulur.
- Bitkisel üst toprak ayrı yerlerde depolanarak kalıcı depo alanlarının üzerinin örtülüp tekrar ağaçlandırılması için kullanılır.

Madencilik çalışmalarında süreçten sonraki en önemli adım ortaya çıkan süreç atıklarının uygun bir şekilde depolanmasıdır. Altın madenciliğinde uygulanan depolama tekniği, bu atıkların bir baraj tipi depolama sahasında depolanmasıdır. Maden işletmesinin kapatılmasından sonra, çökelmiş ince taneli cevher pasası ile dolan ve kararlılığı daha da artan atık barajı haznesindeki malzemenin üzeri bitkisel toprakla örtülerek, atık barajı sahası ağaçlandırılarak rehabilite edilmektedir. Bu tür baraj alanları, dağlık arazilerde düz bir alan oluşturulması nedeniyle, kapatma sonrasında düz mera alanı olarak kullanılabilir.

Türkiye’de işletmeye alınacak altın madenlerinin uluslararası şirketler tarafından işletilmesi planlanmaktadır. Maden sahalarının kapatılmasından sonraki rehabilitasyon projeleri ÇED sürecinde belirlenip onaylanmaktadır. Türkiye’de işletilmesi planlanan altın madenlerinin işletme sahalarında aşağıda belirtilen rehabilitasyon işlemleri yapılacaktır:

- İşletme sahasının üzerinin açılması, yol ve tesis birimleri inşaatı,
- Cevher üzerindeki üst toprak ve örtü kayasının kazılması,
- Yeraltı işletmesi varsa ulaşım, tünel ve galerilerin kazısı,
- Cevhersiz üst toprak ve kazı malzemelerinin (pasa) depolanması,
- Cevher kazısı,
- Süreç atıklarının atık barajında depolanması,
- Cevheri alınan açık işletme çukurunun rehabilitasyonu (Teraslama, göl haline getirme, tekrar doldurarak verimli toprakla örtme vb.),
 - Yeraltı boşluklarının pasa, süreç atıkları ile doldurulması,
 - Maden işletmesinin kapatılmasından sonra teraslanan, geri doldurulan, pasa depolanan sahalar ve atık barajlarının tekrar ağaçlandırılması ve yeşillendirilmesi,
 - Maden sahalarının kapatılmasından sonra sahalardan çıkacak her türlü yüzey ve yeraltı suyu kalitesinin denetimi için gerekli önlemlerin alınması (Zanbak, 1997).

4. SİYANÜR BİLEŞİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Siyanür bileşikleri, hem doğal olarak bazı mikroorganizmalar, böcekler ve bitkiler tarafından hem de insanlar tarafından (gaz halindeki hidrojen siyanür ile katı haldeki sodyum ve potasyum siyanür gibi) üretilen kimyasal maddelerdir.

4.1. Altın Üretim Süreci Atıklarında Siyanür Bileşikleri

Hidrometalurjik süreçlerle altın elde edildikten sonra atıksu ya da süreç çözeltilisinde siyanür bileşikleri esas itibariyle serbest siyanür, zayıf siyanür bileşikleri ve kuvvetli siyanür bileşikleri olmak üzere üç şekilde bulunur. Siyanürün bu üç haldeki bileşikleri “toplam siyanürü” oluşturur (Logsdon, et al., 2002). Siyanürleme atıklarında bulunabilecek siyanürlü bileşikler Çizelge 4.1 'de verilmiştir (Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

Çizelge 4.1. Siyanürleme atıklarında bulunabilecek siyanürlü bileşikler

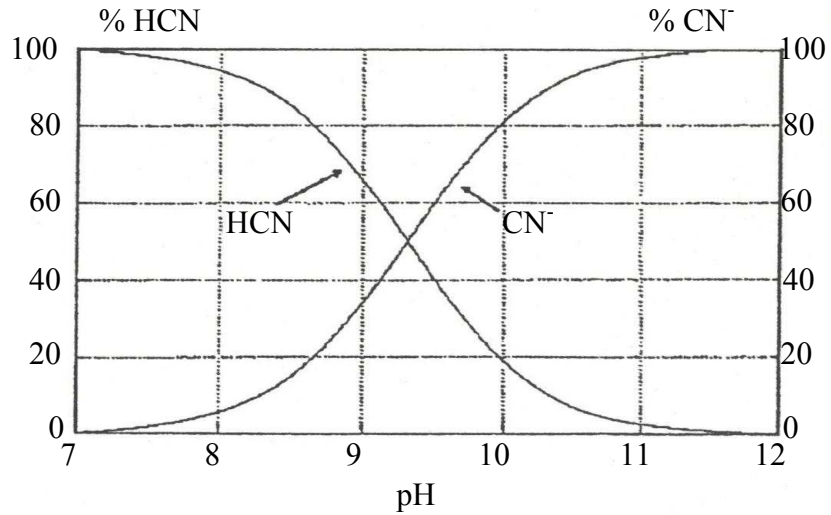
Serbest Siyanürler	HCN, CN ⁻
Basit Siyanür Bileşikleri	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , NH ₄ CN
Zayıf Kompleks Olarak Bağlı Türler	Zn(CN) ₄ ²⁻ , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ²⁻ , Zn(CN) ₂ (OH) ₂ ²⁻
Kısmen Kuvvetli Kompleks Olarak Bağlı Türler	Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ²⁻ , Cu(CN) ₄ ³⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻
Kuvvetli Kompleks Olarak Bağlı Türler	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Co(CN) ₆ ⁴⁻ , Au(CN) ₂ ⁻ , Hg(CN) ₂
Suda Çözünmeyen Bileşikler	CuCN, Zn(CN) ₂ , Ni(CN) ₂ , AgCN, AuCN, Fe ₂ [Fe(CN) ₆], Cu ₄ [Fe(CN) ₆]
Diğer Bileşikler	SCN ⁻ , OCN ⁻

4.1.1. Serbest siyanür

Hem süreç suyunda çözülmüş olarak bulunan siyanür iyonu (CN^-) hem de çözültide oluşan hidrojen siyanürü (HCN) tanımlamak için siyanür terimi kullanılır. Katı NaCN suda çözünerek sodyum ve siyanür iyonu oluşturur. Siyanür anyonu daha sonra hidrojen iyonu ile birleşerek HCN molekülünü oluşturur (Logsdon, et al., 2002).



Süreç suyundaki hidrojen iyonunun derişimi pH parametresi (ortamın asitlik derecesi) ile gösterilir. CN^- ve HCN arasındaki denge, ortamın pH değerine bağlıdır (Yavuz, 2000). pH değerine bağlı olarak CN^- / HCN dengesi (20°C 'de, $\text{pK}_a = 9,31$) Şekil 4.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. pH değerine bağlı olarak CN^- / HCN dengesi (Mordoğan, 1997).

Normal sıcaklık ve basınç koşullarında $\text{pH} = 9,3$ 'de toplam siyanürün yarısı serbest siyanür, yarısı hidrojen siyanür olarak bulunur. $\text{pH} = 10,2$ 'de toplam siyanürün %90 'dan fazlası serbest siyanür halinde iken, $\text{pH} = 8,4$ 'te %90 'dan fazlası hidrolize uğrayarak HCN olarak bulunmaktadır. Bu HCN daha sonra buharlaşarak havaya karışabilir (Yüce, 1995; Mordoğan, 1997). pH değerinin 7 olması durumunda ise tüm siyanür hemen HCN'e dönüşmektedir (Yavuz, 2000). Bu serbest siyanür şekilleri, en zehirli siyanür olmaları nedeniyle önemlidir. Bununla beraber, gerek doğal bozunma mekanizmaları gerekse mühendislik sonucu oluşturulan arıtım süreçleri ile çözüldükten kolayca uzaklaştırılabilirler.

Serbest siyanür derişimini etkileyen en önemli olaylardan birisi HCN 'ün buharlaşarak sudan ayrılıp havaya karışmasıdır. Yüzey sularının pH değerinin genellikle 8 civarında olması nedeniyle HCN buharlaşarak dağıldığından serbest siyanür pek çok yüzey suyunda kalıcı değildir.

Doğal süreçler, tek başına altın üretim tesislerindeki süreç havuzları ve atık havuzları gibi atmosfere açık alanlarda bulunan çözümlerdeki serbest siyanür derişimini genellikle mevzuatla belirlenen seviyelerin altına düşürebilir. Altın tesislerinde buharlaşmayı önlemek için çözümlerin pH değerini 10,5 civarında tutulur. Bu, altının kazanıldığı sistemde varlığına ihtiyaç duyulan siyanürü tutar ve aynı zamanda işçilerin, kapalı mekanlarda yüksek HCN gazı derişimini solumaya maruz kalma riskini ortadan kaldırır (Logsdon, et al., 2002).

4.1.2. Zayıf ve kuvvetli siyanür bileşikleri

Altın cevherleri içerisinde, cevherin mineralojisine bağlı olarak çeşitli derişimlerde Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Hg, Pb, As, Sb, S gibi elementler bulunabilmektedir. Siyanürleme işlemi sırasında bu elementler de siyanür ile tepkimeye girerek çeşitli kompleksler halinde çözünebilirler. Böylece hem oksijen hem de siyanür tüketerek, kullanılan miktarın artmasına yol açmaktadır (Mordoğan,

1997). Pek çok cevher yatağında diğer metallerin derişimi genellikle altın derişiminin birkaç katıdır.

Elde edilen süreç çöztisi ve atık suyun kimyasal analizleri çöztide bulunan siyanürün çoğunluğunun küçük miktarlardaki altın ve gümüş dışındaki metallerle kimyasal olarak bağlandığını göstermektedir. Bazı bileşikler son derece duraylı iken bazıları kolayca bozundurulabilmektedir (Logsdon, et al., 2002). Oluşan kompleksler ve diğer tür bileşikler atıkların arıtım işlemlerini ve siyanür seviyelerinin denetimini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden cevherin mineral bileşimine bağlı olarak oluşacak metal - siyanür komplekslerinin kararlılığının, zehirli etkilerinin ve atık barajındaki davranışlarının önceden bilinmesi ya da tahmin edilmesi alınacak önlemler ve uygulanacak arıtım ve kontrol yöntemlerinin seçimini bakımından gereklidir (Mordoğan, 1997).

Zayıf asitte çözümler siyanür olarak anılan zayıf siyanür bileşikleri, çöztide ayrılarak çevresel açıdan önemli sayılacak serbest siyanür derişimleri oluştururlar. Zayıf siyanür bileşikleri arasında kadmiyum, bakır, nikel, gümüş ve çinko siyanür bileşikleri sayılabilir. Bu bileşiklerin ayrışma derecesi büyük ölçüde çöztinin pH değerine bağlıdır.

Normal kimyasal ve fiziksel şartlarda kuvvetli siyanür bileşikleri, zayıf asitte çözümler siyanüre oranla çok daha yavaş çözümler. Siyanürün altın, kobalt ve demir ile yaptığı bileşikler kuvvetli ve çöztide duraylıdır. Altın siyanür bileşiğinin duraylı oluşu, cevherlerden altının eldesinde siyanür kullanılmasının ana sebebidir. Altın bir kez siyanüre bağlanmış olarak çöztide geçince, çöztiden ayrılması amacıyla süreç şartları değiştirilene kadar siyanürle bileşik halinde kalır. Kobalt eser miktarda bulunmasına karşın demir hemen hemen istisnasız tüm kayaçlarda bol miktarda bulunur. Dolayısıyla pek çok madencilik projelerinde kuvvetli siyanür bileşikleri esas itibarıyla demir siyanürlerdir.

Bileşiklerin ayrışarak çözeltiye serbest siyanür bırakması, siyanür bileşiğinin derişimi, sıcaklık, çözeltinin pH değeri, başlangıçtaki gün ışığının özellikle mor ötesi radyasyonun şiddeti gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Logsdon, et al., 2002).

Siyanür genellikle toplam siyanür ya da zayıf asitte çözünür siyanür analizi yönteminden birisi ile tayin edilir. Birincisi, çözeltide serbest siyanür ile daha duraylı ve zehirli olmayan demir siyanürler gibi metallere bağlı siyanürleri kapsayan toplam siyanürü tayin etmede kullanılır. Zayıf asitte çözünür siyanürü tayin için kullanılan analitik yöntem, demir siyanür hariç serbest ve diğer siyanür bileşikleri için kullanılır. Altın eldesi işlemi sırasında ve sonrasında siyanürün izlenmesi sağlık ve çevrenin korunması ve iyi bir işletmecilik için şarttır (Logsdon, et al., 2002).

4.1.3. Siyanür bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

CN grubu taşıyan bileşikler basit ve kompleks siyanürler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Basit siyanürler $M(CN)_x$ genel formülü ile ifade edilmektedir. Burada M bir metali, x ise bu metalin değerliğini temsil etmektedir. Kompleks siyanürler ise $A_yM(CN)_x$ genel formülü ile ifade edilmektedirler. Burada A alkali metali, M (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} vd.) ise ağır metali temsil etmektedir. Bu durumda anyon CN grubu değil, $M(CN)_x^{y-}$ olarak ifade edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

Alkali siyanür tuzları ($NaCN$, KCN , $Ca(CN)_2$) : Beyaz toz, hafif acı badem kokulu ve suda çözünürlükleri fazladır. Suda siyanür iyonu (CN^-) ve metal katyonlarına ayrılırlar. Asidik ortamda siyanür tuzları hidrosiyanik aside (HCN) dönüşür.

Hidrojen Siyanür (HCN) : Renksiz, hafif acıbadem kokulu, alev alabilen gazdır. Kaynama noktası $26^\circ C$ 'dır. Sudaki çözünürlüğü fazladır ve sıvı formu hidrosiyanik asit (HCN) adını alır. Zayıf asidik özellik gösterir.

Ağır Metal Siyanürler (kompleks siyanürler ; Fe²⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Ag⁺, Zn²⁺) : Oldukça kararlı yapıdadırlar, ancak uzun süre beklemeleri halinde kısmen serbest siyanürlere dönüşebilirler (Burgaz, 1997).

4.2. Siyanürün Kullanım Alanları

Genellikle öldürücü bir madde olarak algılanmasına karşın siyanür, son derece yaygın olarak kullanılan ve oldukça düşük maliyetlerde kolayca bulunabilen sıradan bir sanayi kimyasal maddesidir. Katı, sıvı ya da gaz halindeki siyanürün dünyada başlıca üç üreticisi vardır: ABD'de Dupont, İngiltere'de ICI ve Almanya'da Degussa Corporation. Üretilen siyanürün büyük bölümü kimya sanayisinde temel hammadde olarak kullanılmaktadır. 1800 'lü yıllardan beri ise endüstriyel ölçekte madencilik dalında altın ve gümüş gibi kıymetli metallerin kazanımında kullanılmaktadır (http 1, 2005; Logsdon, et al., 2002).

Siyanür, karbon ve azot gibi yaygın elementlerden oluşması ve diğer maddelerle kolayca tepkimeye girmesi nedeniyle kimya sanayisinin temel yapı taşlarından birisi olmuştur. Siyanürün yaygın olarak kullanıldığı bazı sanayi dalları şunlardır:

- Metal işleme ve kaplama, galvanizleme, çelik yüzey sertleştirilmesi,
- Boya sanayisi ve çivit imali,
- Deri sanayisi ,
- Madencilik,
- Kuyumculuk ve mücevhercilik,
- Naylon ve plastik imali, sentetik lastik üretimi,
- Tekstil sanayisi , sentetik kumaşlar,
- Fotoğrafçılık ,
- Tarım kimyasalları, gübreler, bitki zararlıları için ilaçlar,
- İlaç sanayisi

- Cerrahide iyileştirici ya da yara izini azaltıcı olarak,
- Buzlu yollara serpilene tuzun topraklaşmasını önleme,
- Hayvan yemi üretimi,
- Optik parlaticılar ve metal renklendirmesi (http 1, 2005; Logsdon, et al., 2002; Zambak, 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

4.2.1. Dünyada ve Türkiye’de siyanür tüketimi

Dünyada halen yaklaşık 875 altın madeni işletilmekte ve dünyadaki altının %85 ’i siyanürleme yöntemi ile üretilmektedir (Anonim, 2002 c). Dünyada toplam yıllık NaCN tüketimi 600000 ton civarındadır. Bu miktarın %50-60 ’ı madencilik, %30-40 ’ı kimya sanayisi ve %8-10 ’u metal sanayisi tarafından kullanılmaktadır (Yavuz, 2000; Zambak, 1997). Avrupa Birliği ülkelerinden Fransa, İtalya, İspanya, İsveç ve Finlandiya’da siyanürleme yöntemi ile altın madeni işletilmektedir (Anonim, 2002 c).

Ülkemizde madencilik dahil birçok sanayi dalında yıllardır NaCN ve değişik isimler altında daha çok tekstil ve plastik üretiminde olmak üzere siyanür anyonu içeren kimyasal kullanılmaktadır (Zambak, 1997). Ülkemizde, çeşitli siyanür bileşiklerinin yıllık tüketimi yaklaşık 270000 tondur (Anonim, 2002 c). Sanayinin hammadde girdisi olan siyanür kimyasallarının tümü ithalat yolu ile sağlanmaktadır (Zambak, 1997). Türkiye tarafından ithal edilen siyanür içeren kimyasal maddelerin %90 ’a yakın bir kısmını NaCN oluşturmaktadır. Özellikle 1987 yılında Etibank’ın Kütahya’daki 100.Yıl Gümüş madeninin devreye girmesi ile NaCN ithalatında büyük bir artış olmuştur (Yavuz, 2000; Zambak, 1997).

Türkiye yılda yaklaşık 2500 ton NaCN ithal etmekte ve bunun 1100 tonu Kütahya-Gümüşköy’de kullanılmaktadır. Ovacık altın madeni ise, bir yıllık deneme üretiminde 120 ton NaCN tüketmiştir (Anonim, 2002 c). Ovacık Altın

Madeni'nde kullanılacak siyanür miktarı ülkemizde kullanılan siyanür miktarının % 0,1 'i oranındadır (http 5, 2003). Geri kalanı galvaniz ve metal kaplama sanayisinde, kuyumculukta, çelik yüzey sertleştirilmesinde, boya maddelerinde, optik parlaticılarda, zirai ilaçlarda, farmasotik olarak, kenetleme kimyasallarında ve gıda teknolojisinde kullanılmaktadır. Meyve, sebze ve hububatlarda görülen ota, mantara ve böceklere karşı tarım sektöründe yoğun biçimde kullanılan pestisidler (haşere ilaçları) siyanür içermektedir (Yavuz, 2000).

Plastik, naylon, tekstil ve diğer sanayilerde de organik siyanür bileşikleri kullanılmaktadır. Türkiye yılda yaklaşık 177000 ton akrilonitril (vinil siyanür) ithal etmektedir. Ayrıca, İzmir Aliğa Petkim tesislerinde de yılda 90000 ton üretilmektedir. Böylece çeşitli sanayilerde kullanılan bir organik siyanür bileşiği olan akrilonitrilin ülkemizdeki yıllık tüketimi 267000 ton olmaktadır. Kanserojen olan akrilonitril, dünyada kullanılan siyanürün %85 'ini oluşturmaktadır (Anonim, 2002 c).

4.2.2. Madencilikte ve altın üretiminde siyanür kullanımı

Madencilik sektöründe ve özellikle altın madenciliğinde üretim süreçlerinde siyanür uzun yıllardır kullanılmaktadır. Cevher kayası içinde dağılmış olarak bulunan, gözle görülemeyecek kadar ince taneli altını kazanmak fiziksel işlemlerle mümkün olmayıp kimyasal yolla (özütleme) çözültüye alınması zorunludur (http 5, 2003; Zambak, 1997). Siyanür, altın eldesinde sulu ortamda altını çözebilen çok az sayıdaki kimyasal maddeden birisidir. Laboratuvarlarda değişik kimyasal maddeler denenmesine rağmen NaCN kadar endüstriyel çapta başarılı olmuş başka bir kimyasal madde henüz bulunamamıştır. Altın üretiminde kullanılan siyanür miktarı dünya toplam siyanür üretiminin yaklaşık %18 'ini oluşturmaktadır (Logsdon, et al., 2002). Madencilikte NaCN, altın ve gümüşün cevherden alınmasında, çinko ve kurşun konsantrelerinin hazırlanmasında, yüzdürme (flotasyon) işlemlerinde kullanılmaktadır (http 5, 2003).

Dünya altın madenciliğinde kullanılan siyanür miktarı, cevher mineralojisine bağlı olarak, üretilen her ton altın için 50-100 ton arasında değişmektedir (http 5, 2003; Zambak, 1997). Altın madenciliğinde, genellikle %0,01-0,05 siyanür içeren (100-500 ppm) NaCN'ün çok seyreltik çözeltileri kullanılmaktadır. Madencilikle ilgili çözeltilerdeki siyanür, içindeki altın alındıktan sonra ya tesise geri gönderilmekte ya da imha edilmektedir (Logsdon, et al., 2002).

5. SİYANÜRLEME SÜRECİ

Su esaslı çözeltiler kullanarak altın gibi metallerin çıkartılması ve kazanılması işlemine “hidrometalurji” denir. Siyanür, sulu ortamda altını çözebilen çok az sayıdaki kimyasal maddeden birisidir ve oldukça düşük maliyetlerde kolayca bulunabilir (Logsdon, et al., 2002).

Son yıllarda artan altın fiyatları ile ilerleyen teknoloji mevcut yöntemlerle işletilmesi ekonomik olmayan düşük tenörlü, büyük rezervli ve ince tane boyutlu (tane çapı 40 mikrondan küçük) altın cevherleşmesi içeren epitermal altın yataklarının işletilmesini gündeme getirmiştir. Epitermal altın cevherlerinden altın kazanımı için günümüzde teknik ve ekonomik olarak uygulanan süreç siyanürle özütlemedir (Yavuz, 2000). Yöntemin temel amacı, kayaç içindeki altını siyanürle çözeltiye almak ve kayaçtan ayırmaktır. Bu verimi yüksek ama bir o kadar da tehlikeli yöntem ile ton başına 1-5 g civarında altın içeren düşük tenörlü cevher yatakları üretime kazandırılmıştır (http 1, 2005).

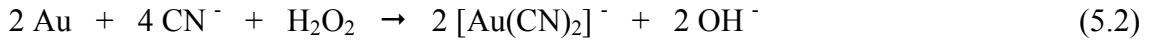
Siyanürle özütleme, altın ve gümüş madenciliğine özgü bir işlemdir (Zanbak, 1997). Altın madenciliğinde, genellikle %0,01-0,05 siyanür içeren NaCN’ün çok seyreltik çözeltileri kullanılmaktadır (Logsdon, et al., 2002). Siyanür tüketimi ise 1-10 kg/ton cevher dolayında olmaktadır (Yavuz, 2000). Siyanürleme işleminin tarihi gelişimi Ek Açıklamalar - C ’de verilmiştir.

5.1. Siyanür ile Özütlemenin Kimyası ve Kinetiği

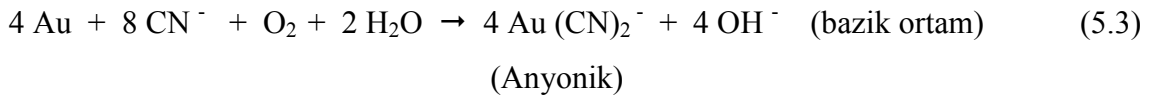
Oluşum şekli, mineral içeriği ve mineral boyutuna bağlı olarak, altın ve gümüş içeren cevherlerin zenginleştirilmesinde, genel olarak “kimyasal çözündürme-özütleme yöntemi” uygulanmaktadır. Bu yöntem, katı fazdaki kıymetli metalin (altın, gümüş), belirli derişimlerde hazırlanmış, mevcut metali ya da metalleri çözebilecek

uygunluktaki siyanür çözeltisi ile sıvı faza alınması, daha sonra katı ve sıvı fazın ayrılması olarak tanımlanır. Yöntemin ana prensibi, oksijenin bulunduğu bazik ortamda (pH = 10-11) altının siyanür ile bileşik yaparak çözelti fazına alınmasıdır (http 1, 2005). Böylece oluşan altın içerikli çözeltiye “yükü çözelti” denir (Logsdon, et al., 2002).

Altın cevherlerinin siyanürleme işlemi sırasında altın ve gümüş metalleri siyanür ile duraylı kompleksler yaparak çözeltiye alınmaktadır (Mordoğan, 1997). Siyanürleme sürecinde meydana gelen tepkime ilk kez Elsner tarafından 1846 'da tanımlanmıştır (http 1, 2005; Yüce, 1995). Tepkimeye göre cevherdeki altın, alkali siyanür (NaCN ya da KCN) çözeltisinde, bir yükseltgen (oksijen) varlığında aurosiyanür kompleksi $[Au(CN)_2]^-$ şeklinde çözünür. (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995).



Toplam tepkime ise aşağıdaki gibi gösterilebilir (Gönen, 1993).



Altın çözünürlüğünde sistemin redoks potansiyeli -0,61 V ve altın-siyanür kompleksinin çözünürlük sabiti $2,8 \times 10^{39}$ 'dur.

Altının siyanürleme ile çözünmesini etkileyen esas faktör, çözeltinin oksijen derişimidir. Yapılan kinetik çalışmalar, çözeltideki serbest siyanür derişiminin, oksijen derişiminin 6 katı olduğu koşullarda $[CN^-] / (O_2) = 6$ çözünme hızının en yüksek olduğunu göstermiştir (Kakı, 1995).

Bu işlemde siyanür ve oksijen derişimi yanında altın yüzey alanı büyüklüğü, katı/sıvı oranı, özütleme sıcaklığı, pH değeri ve redoks potansiyeli (emk), özütleme süresi, karıştırma hızı, mevcut siyanisid (altın dışında siyanürle tepkimeye giren yabancı iyonlar) maddeler de önemlidir (http 1, 2005; Mordoğan, 1997; Hiçdönmez, 1997; Kaki, 1995, Yüce, 1995).

Siyanürleme verimi ve cevherdeki altının çözeltiye geçme oranı özellikle ortamın pH değerine bağlıdır. Uygun olan pH = 10-12 arasındır. pH değerinin 10 'dan küçük olduğu koşullarda hidrosiyanik asitin (HCN) buharlaştığı ve ortamın siyanür derişiminin düştüğü bilinmektedir. Alkali siyanürler sulu çözeltide aşığıdaki tepkimeye göre hidroliz olur (Hiçdönmez, 1997; Kaki, 1995).



Oluşan hidrosiyanik asit çok zayıf bir asittir ve kısmen iyonize olur. Bunun sonucu olarak siyanür iyonunun derişimi hidroliz sırasında düşer ve hidrojen siyanür çıkışı yanı sıra bu tepkime çözeltideki serbest siyanür iyonu derişimini de düşürdüğünden çözelti pH değerini 10-12 arasında tutabilmek için genellikle kireç ya da NaOH eklenir. NaOH siyanür kontrolünde bazı sorunlar yarattığı için kireç tercih edilmektedir. Siyanürleme için en uygun siyanür derişimi %0,05 ve kireç derişimi ise yaklaşık %0,036 olarak bulunmuştur (Hiçdönmez, 1997; Kaki, 1995). Koruyucu alkali denilen bu maddelerin eklenmesi;

- Hidrolizle siyanür iyonu kaybını önler.
- Atmosferden gelen CO₂ 'le tepkimeye girerek siyanür iyonu kaybını önler.
- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki bikarbonatları bozundurur.
- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki demir tuzlarını ve magnezyum sülfat gibi asidik bileşikleri nötrleştirir.
- Cevherdeki çeşitli minerallerin siyanür ile oluşturduğu asidik maddeleri nötrleştirir.

- Cevherdeki asidik bileşenleri nötrleştirir.
- Kireç çok ince cevher taneciklerinin çökmesini kolaylaştırarak siyanürleme sonrası katı-sıvı ayırımı işlemine yardımcı olur (Kakı, 1995).

Siyanür iyonlarının özütleme etkinliği ve buharlaşma yoluyla siyanür kaybı gibi önemli iki nedenden dolayı dikkatli pH kontrolü gerektiren özütleme sisteminde, pH değerinin fonksiyonu olarak, çözeltilerde bulunacak serbest siyanür ve hidrojen siyanür oranları Şekil 4.1 'de gösterilmiştir.

Çözelti içinde metal çözünürlüğünü denetleyen temel iki parametre, pH ve çözeltinin yükseltgenme - indirgenme potansiyelidir. Metal sülfürlerin birçoğu çözünürlüklerinin sağlanması için yükseltgenmelidir. Bu nedenle özütleme süreçlerinin çoğunda bir yükseltgen kullanımı gerekmektedir. Özütleme, yükseltgenme ya da indirgenme koşullarında gerçekleştirilir. Özütleme için seçilecek koşullar, temel olarak işleme sokulacak malzemenin özellikleri ve gerçekleştirilecek özütleme sürecinin seçiciliğine bağlı olarak belirlenir (Yüce, 1995).

5.2. Cevhrelere Uygulanan Siyanür ile Özütleme Yöntemleri

Siyanürleme yönteminde altının CN^- iyonu ile anyonik bileşik yaparak sıvı faza özütlenmesi esas alınmaktadır (Yavuz, 2000). Siyanürle özütleme yöntemi özellikle refrakter yapılı ince taneli, dağılmış altın yataklarına uygundur. Siyanürleme yöntemi ile olumlu sonuç alınması için cevherin şu özellikleri taşıması gerekmektedir:

- Altın ve gümüşü tutan karbonlu malzeme içermemesi,
- Bakır, arsenik ve antimon sülfürleri gibi, yüksek derecede siyanür tüketen bileşenlere sahip olmaması,
- Kireç tüketimine neden olacak asit yapıcı bileşenlere sahip olmaması,

- Yığın içerisinde siyanür çözeltisinin akmasını engelleyecek kil benzeri çok ince malzemedan oluşmaması,
- Mekaniksel olarak altın tanelerini örtecek olan demir oksit oluşumuna elverişli malzeme içermemesi (Oygür, 1996).

Cevherdeki altın ve gümüşün sulu faza özütlenmesi için uygulanacak süreçlerden birinin seçiminde etkili olan başlıca parametreler şunlardır:

- Cevherin rezerv ve tenörü,
- Cevherin türü ve mineralojik yapısı,
- Cevherin tane boyutu,
- Cevherin geçirgenlik ve yayılım gibi yapısal özellikleri,
- Cevherin Au ve Ag içeriği,
- Sürecin ekonomikliğı (http 1, 2005; DPT, 2001; Yavuz, 2000).

Altın madenciliğinde, çıkartılan cevherdeki altının siyanürleme yoluyla kazanımı için aşağıdaki süreçlerden biri kullanılmaktadır.

5.2.1. Yığın özütleme (Heap leach)

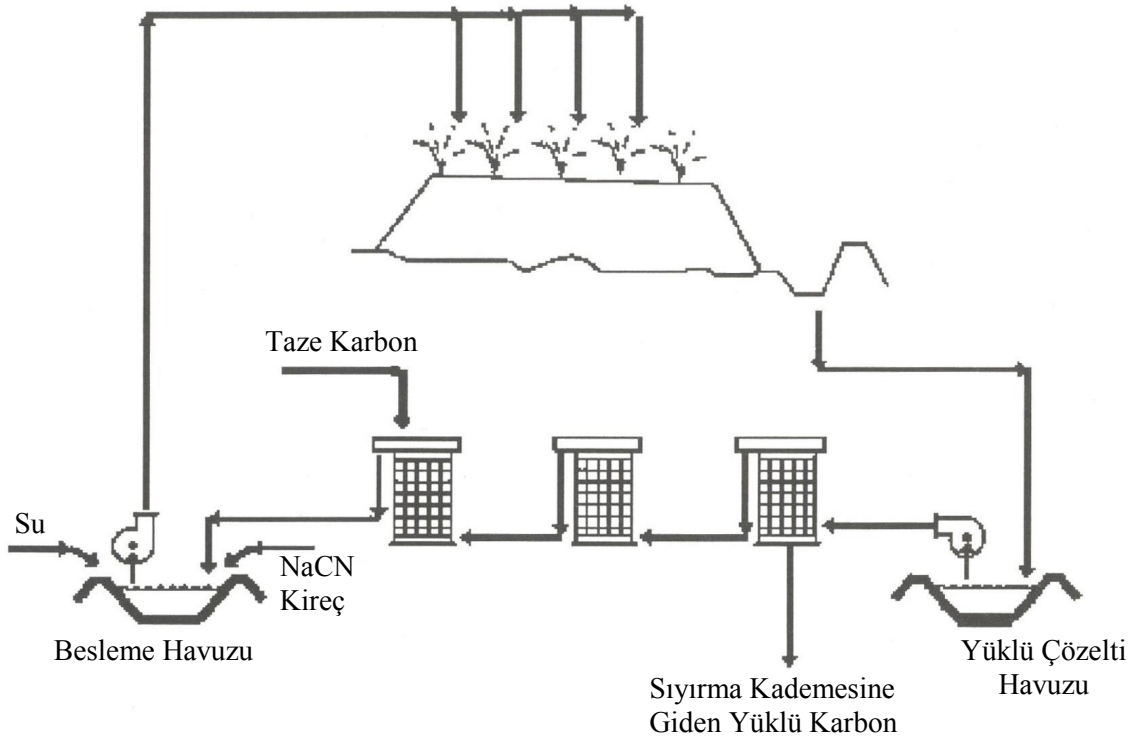
Geçirgenlik ve yayılım yönünden sorun yaratmayan, küçük tane boyutlarına öğütme gerektirmeden siyanürün, cevherdeki altına kolay ulaşabileceği genellikle 1-3 g/ton altın içeren cevherlere doğrudan yığın özütleme uygulanır (DPT, 2001; Gönen, 1993). Cevher, belirli boyutlara kırılıp öğütüldükten sonra, tabanı kil, asfalt, çimento ve jeomembran örtü gibi çeşitli malzemeler kullanılarak geçirimsiz hale getirilmiş ve geçirimsiz zemin üzerine de 10-20 cm kalınlığında ince bir çakıl tabakası serili toplam 30-120 cm arasında değişen kalınlıkta hazırlanmış özel zeminler üzerine yüksekliği değişebilen tepeler halinde yığılır. Bu yığınlar üzerine döşenen borular vasıtasıyla %0,05 'lik NaCN çözeltisi yağmurlama (sprinkling) ya da hemzemin sulama

şeklinde verilir. NaCN çözeltisi cevher yığını içindeki altını özütleyerek dibe doğru süzülür. Yığın içinden süzülerek (percolation) tabana inen yüklü çözelti (pregnant solution) yeterli bir akış olması için 1-6 derecelik bir eğim verilerek özel olarak hazırlanmış, sızdırmaz zeminde bir noktadan toplanarak, sonraki işlemler için yüklü çözelti havuzlarına alınır (Duman, 1998; Yavuz, 2000; Yüce, 1995). Yüklü çözelti 1 mg/L ya da daha az altın içerir ve aktif karbona yüzey soğurma, çinko ile çöktürme, elektroliz gibi yöntemlerle altın ayrıldıktan sonra geriye kalan altın içermeyen kısım ise bir havuzda biriktirilir, genellikle siyanür ilavesi yapılarak özütleme sistemine geri gönderilir (Logsdon, et al., 2002).

Yığın özütleme yönteminin seçimi, cevher miktarı, kıymetli metal içeriği ve cevher yapısının geçirgenliği (permeability) ile ilişkilidir. Yığın özütleme yönteminde özütleme verimini etkileyen üç parametre ise şunlardır;

- Cevhere uygulanan ön işlemler (boyut küçültme ve gerekirse toplama (aglomerasyon)),
- Yığın geometrisi (homojenlik, yığın boyutları),
- Özütleme çözücüsünün yığına verilmiş biçimi (Yüce, 1995).

Tepkimenin süresi ve verimi yığının geçirgenliğine bağlıdır. Yığının yüksekliği, cevherli malzemenin kırılma boyu ve gözenekliliği belirleyici etkenlerdir. Yıkama süresi genelde 40-60 gün sürer ve ilk 19 gün sonunda altının %50'si çözeltilmeye alınır. Yıkama süresi sonunda verim en çok %70'tir (Yavuz, 2000). Dünyada halen pek çok yerde uygulanan bu eski yöntemde 1 ton cevher başına 0,5-2,0 kg NaCN tüketilir (Duman, 1998). Şekil 5.1 'de yığın özütleme üretim akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Yığın özütleme süreç akım şeması (Mordoğan, 1997).

5.2.2. Tankta özütleme (Vat leach)

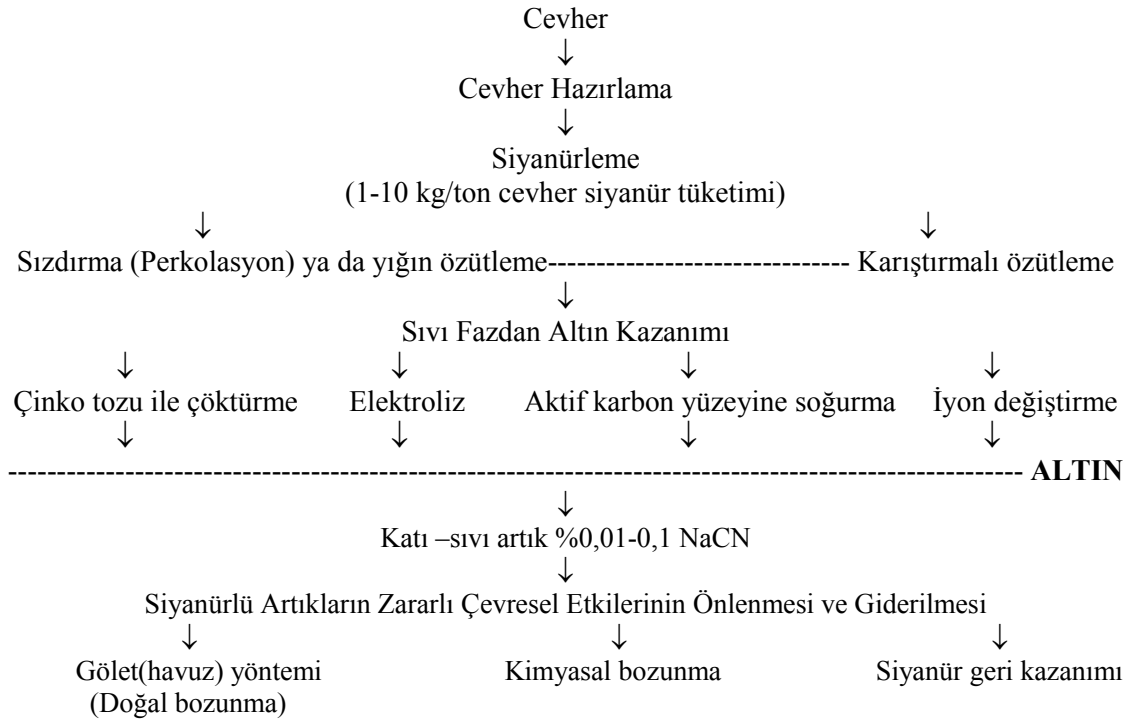
Cevher 25 mm altına kırılır ve tank içinde siyanür çözelti ile özütleme işlemine tabii tutulur. Özütleme çözeltisi tank içinde alttan yukarı ya da yukarıdan aşağıya doğru pompa ile verilirken, yüklü çözelti ters yönde taze cevhere doğru hareket eder. Tankta özütleme, altın cevheri için, yığın özütlemeye oranla daha düşük verimle çalışmaktadır. Ancak özütleme uygulamasında, çözeltinin denetimli olarak dolaşımı, küçük ölçeklerde özütleme devreleri, etkin katı-çözelti teması, ayrıca tüketimi denetimi ve etkin yıkama gibi yığın özütlemeye oranla çeşitli üstünlükleri bulunmaktadır. Ayrıca iklim koşullarının kısıtlayıcı etkilerine karşı tankta özütleme uygulaması üstünlük sağlamaktadır (Yüce, 1995). Tesiste tankta özütleme yoluyla altın kazanıldığında, yüksüz çözelti katı atıkla birlikte bir atık havuzunda toplanır (Logsdon, et al., 2002).

5.2.3. Karıştırılmalı özütleme (Agitation leach)

Çok küçük altın serbestleşme boyutlarında ve genellikle 15-20 g/ton'dan yüksek altın içerikli cevherler için uygulanan siyanürle özütleme yöntemidir (Yüce, 1995). Altının serbestleşebileceği ya da siyanür anyonlarının katı fazdaki altına yayılım yoluyla ulaşarak tepkime verebileceği en uygun tane iriliğine öğütülen cevher (-0,1 mm), ortalama %30-45 katı oranlarında bulamaç haline gelene kadar sulandırılır; alttan havalandırılmalı, mekanik karıştırılmalı çelik tanklar [seri halde bağlanmış 3-6 adet (Mordoğan, 1997; Gönen,1993)] içinde siyanürle özütleme işlemine sokulur ve altın, siyanür kompleksi halinde sıvı faza özütlenir (Zanbak, 1997, Yüce, 1995). Karıştırılmalı özütleme yönteminde, siyanürleme işleminde kullanılan siyanür çözeltisinin derişimi %0,05 olmalıdır. Siyanürlemenin istenilen yüksek verimde olması için işlem sonuna kadar bu derişimi korumak gerekir (Hiçdönmez, 1997). Bu işlem sırasında 1 ton cevher başına 0,5-3,0 kg NaCN tüketilirken 2-15 mg/L altın içeren yüklü çözelti elde edilir (Mordoğan, 1997; Yüce, 1995). Tanklarda tamamlanan özütleme sonrasında berraklaştırma ünitelerinden alınan temiz çözelti, kıymetli metallerin kazanımı için çeşitli işlemlere tabii tutulmaktadır (Yüce, 1995). Karıştırma süresi 24-48 saat arasında değişir ve süreç verimi en az %90 'dır (Yavuz, 2000). Siyanürleme süresince pH değerinin 10,5 dolayında tutulması, ortamdaki CN^- 'ün hidroliz yoluyla HCN gazına dönüşmesini de mümkün olduğunca engellediğinden büyük önem taşımaktadır (Gönen, 1993). Çözelti, içindeki altın ayrıldıktan sonra katı maddelerle birlikte bir atık barajında toplanır ve doğal bozunmaya terk edilir (http 1, 2005).

Bu yöntemler dışında yatak oluşum yapısının uygun olması koşuluyla çok düşük tenörlü cevherlerin düşük verimlilikle de olsa değerlendirilmesinde yerinde özütleme (In Situ Leaching) süreci çözüm sağlamaktadır (DPT, 2001). Ayrıca havuzda özütleme işleminde, tabanı geçirimli şekilde yapılmış beton havuzlara altın içeren ve 15 mm'nin altına kırılan cevher doldurularak siyanürlü suyla doymun hale getirilir. Belli bir özütleme süresinden sonra altınla yüklü çözelti alttan alınarak yüklü çözelti havuzlarına alınır. Beton havuzlar temizlendikten sonra tekrar taze cevherle doldurup işleme devam edilir (Zanbak, 1997).

Siyanürleme yöntemiyle altın üretimi akım şeması Şekil 5.2 'te gösterildiği gibi genel olarak, cevherdeki altın ve gümüşün anyonik siyanür kompleksleri halinde çözündürülerek sulu faza özütlenmesi, sulu fazdan kazanılması ve süreç sırasında oluşan atıkların arıtımı süreçlerini kapsamaktadır (DPT, 2001).



Şekil 5.2. Siyanürleme yöntemiyle altın üretimi genel akım şeması (Yavuz, 2000).

5.3. Refrakter Altın Cevherleri ve Yükseltgeme Yöntemleri

Altının önemli bir kısmı ince öğütme ve siyanürleme gibi klasik yöntemlerle bile ayrılamıyorsa [%60-75 'i, 0,075 mm altına öğütülmüş bir cevherden yaklaşık %80 'den daha az verimle altın kazanılıyorsa (Kakı,1995)], altın cevheri refrakter karakterli olarak tanımlanır. Altın cevherlerinin neden refrakter karakterli olduğu konusunda birçok çalışma vardır. Bunlar genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a) Pirit, arsenopirit ve pirotin gibi sülfürlü minerallerin içinde mikroskopla görülemeyecek boyutlarda çok ince taneli altının bulunması.

b) Siyanürle etkileşime giren demir ya da metal sülfürleri gibi türlerin cevherde bulunması.

c) Cevherde arsenikli minerallerin bulunması.

d) Altının cevher içinde tellürlü fazlara bağlı olması.

e) Altının geçirgenliği çok düşük mineral yapısı içinde, çok ince boyutlarda (<5 mikron) bulunması ve siyanür ile temas şansının hemen hemen hiç olmaması.

f) Cevher bünyesinde doğal olarak aktif karbonlu yapının ve killerin bulunması (siyanürle çözündürme işlemi sırasında çözeltiye geçen altının geri soğurulması sonucunda verim düşmektedir).

g) Cevher bünyesinde, çözelti içinde oksijeni hızla tüketici etkisi ile pirotin ya da çökelme tepkimelerine neden olarak çözünmeyi geciktirici etkileri ile antimonlu minerallerin bulunması.

h) Katlı refrakterlik olarak adlandırılan ve yukarıda sayılan özelliklerin bazılarının bir arada bulunması (Oktay vd.,2001; Yüce, 1995).

Yukarıda sayılan nedenlerle doğrudan özütleme uygulamasına elverişli yapıya sahip olmayan refrakter altın cevherleri yükseltgeme ön hazırlığı gerektirir. Böylece altın, bir sonraki özütleme işlemine hazırlanır. Yükseltgeme için süreçler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

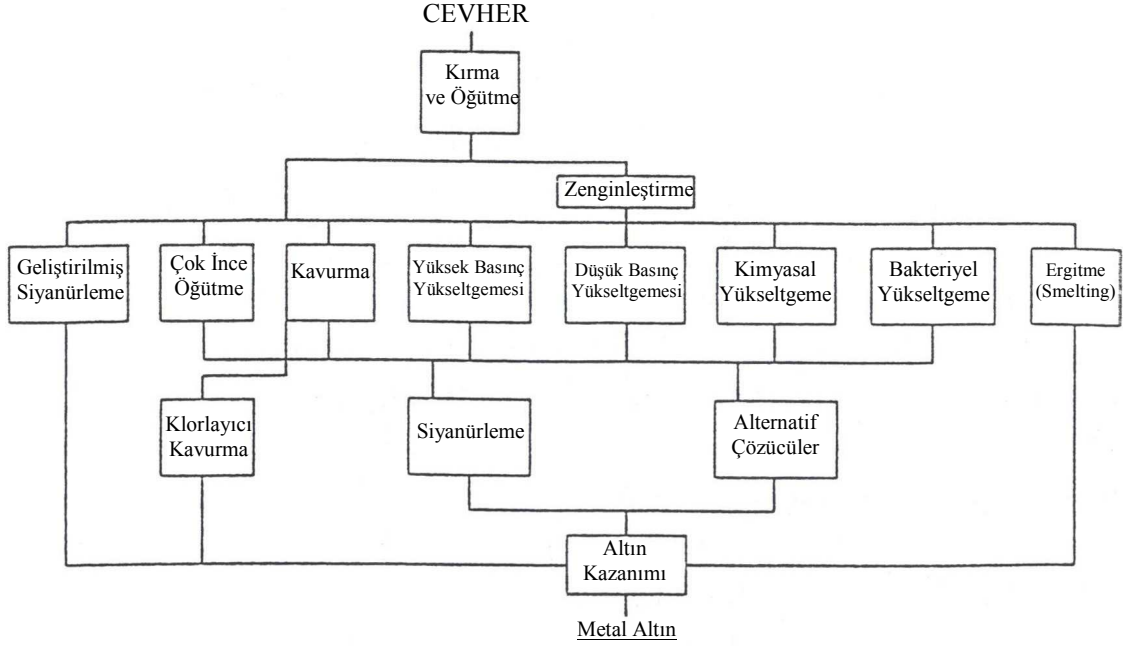
- **Kavurma** : Kükürtlü, arsenikli mineraller içerisinde altın çok ince tanecikler halinde dağılmışsa (<0,005 mm) çok ince öğütme ile en fazla %50-70 oranında altın siyanürleme verimi elde edilebilir. Bu tür cevherlerin siyanürleme öncesi genellikle döner fırında kavrulması ile cevher yükseltgenerek arsenik ve kükürt uçurulur ve altının kolaylıkla siyanürle özütlenebildiği gözenekli ürünler elde edilir. Kavurma yöntemi refrakterliğin fiziksel kenetlenmeye bağlı olduğu durumlarda uygulanan temel bir yöntemdir.

- **Yüksek ya da düşük basınç yükseltgemesi** : En çok bilinen ve en gelişmiş olanı yüksek basınç yükseltgemesidir. Refrakter altın cevherlerine ve konsantrelerine yüksek basınç yükseltgemesi uygulaması ilk defa American Cyanamid Company tarafından 1957 yılında gösterilmiş ve patenti alınmıştır. 225-245 °C 'de yüksek basınç yükseltgemesi uygulandıktan sonra siyanürleme işlemine tabii tutulan arsenopirit, pirit, stibnit ve karbonlu bileşikler içerisinde olan altını kazanma verimi %81-86 'dan %92-96,5 'e yükseltilmiştir (Kakı, 1995).

- **Biyolojik (Bakteriyle) yükseltgeme** : Refrakter altın cevherlerine siyanürleme öncesi uygulanan diğer bir işlem biyolojik yükseltgemedir. Günümüzde refrakter cevherlerin zenginleştirilmesinde biyoteknolojik araştırmalar da öne çıkmaktadır. Biyoteknolojik araştırmalarla ilgili endüstriyel uygulamalar olmamasına rağmen, küçük tesis ya da pilot çaplı uygulamalar bulunmaktadır (Oktay vd.,2001). Arsenopirit ve pirit gibi sülfürlü mineraller içerisinde bulunan altın taneciklerini serbest hale geçirmek için "*Thiobacillus ferroxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*" adı verilen bakteriler asidik ortamda yükseltgeme işlemini yerine getirirler. Söz konusu bakteriler, normal şartlarda hızlandırıcı olarak davranırlar ve yüzbinlerce tonluk cevherin yükseltgenmesini hızlandırabilirler (Kakı, 1995).

- **Kimyasal Yükseltgeme** : Siyanür yükseltgeyici olarak sadece havadaki oksijeni kullanır. Diğer kimyasal maddeler ise daha yüksek derişimlerde ve daha kuvvetli yükseltgeyici maddeler ile birlikte (nitrik asit, hipoklorit, klor) kullanılmaktadır. Bu kimyasalların kullanımı siyanür kullanımından daha tehlikeli olabilmektedir (Oktay vd.,2001).

Arsenikli-piritli refrakter tipteki altın cevherleri ve konsantreleri için süreç seçenekleri Şekil 5.3 'te gösterilmiştir.

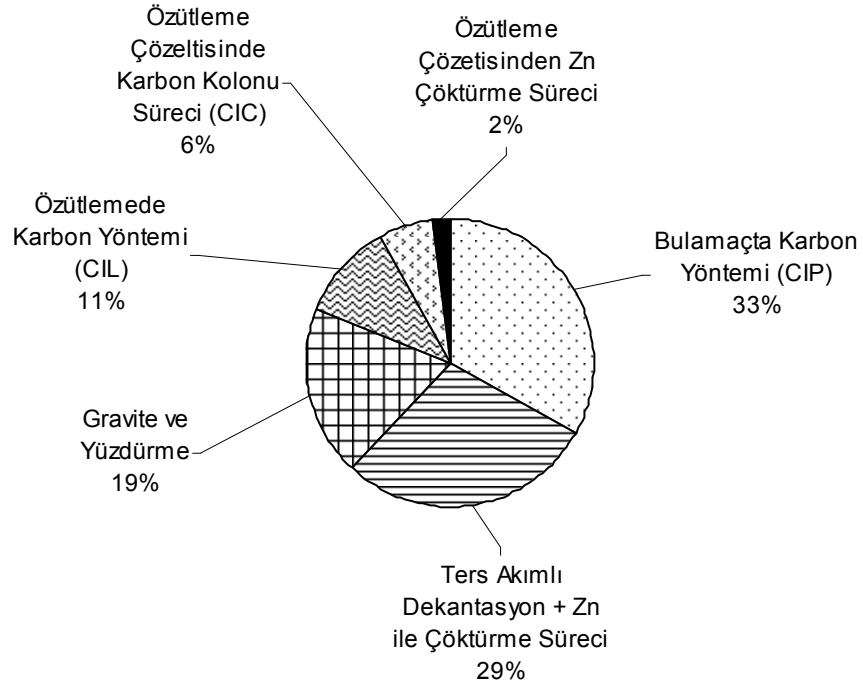


Şekil 5.3. Arsenikli-piritli refrakter tipteki altın cevherleri ve konsantreleri için süreç seçenekleri (Yüce, 1995).

5.4. Siyanürlü Çözültiden Altın Kazanma Yöntemleri

Siyanürleme sonucu katı fazdan sıvı faza özütlenen altın ve gümüşün sıvı fazdan geri kazanımı, altın-gümüş derişimlerine ve çözünme kinetiklerine bağlı olarak, CIP (Carbon In Pulp), CIL (Carbon In Leach) ve CIC (Carbon In Column) gibi aktif karbona yüzey soğurma (adsorption) ve geri sıyırma (desorption) işlemleriyle, çinko tozu ile çöktürme (Merrill-Crowe yöntemi) işlemleriyle, iyon değıştirme ya da elektrolizle kazanım (electrowinning) ve ergitme yoluyla gerçekleşmektedir (DPT, 2001; Yavuz, 2000; Logsdon, et al., 2002; Zambak, 1997). Son aşamada altın ergitilerek külçe (bulyon) haline getirilir (dore altın bulyonlama) ve elde edilen dore altın dünyada belirli merkezlerde kurulu arıtım tesislerinde arıtılarak saf hale getirilir (Zambak, 1997).

Siyanürlü çözeltilerden altının geri kazanım yöntemleri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Yöntemler tek tek ya da birleşik halde uygulanabilir. Dünya altın üretiminde altını çözeltilerden kazanma yöntemleri ve uygulanma yüzdeleri Şekil 5.4 'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Dünya altın üretiminde altını çözeltilerden kazanma yöntemleri (Yüce,1995).

5.4.1. Çinko tozu ile çöktürme (Merrill-Crowe) yöntemi

Siyanürlü çözeltilerden çinko tozu ile altının çöktürülmesi uygulaması siyanürleme süreci kadar eskidir. Bu yöntem altın çöktürmede en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Altın, çinkoya göre daha elektronegatif olduğundan çinko, $[Au(CN)_2]^-$ iyonunu aşağıdaki tepkimeye göre indirger (Kakı, 1995).



Bu tepkime 1904 yılında C.W. Merrill tarafından tanımlanmıştır. Uygulamada bu tekniği kullanarak altın çöktürme işlemi “Merrill-Crowe Süreci” olarak tanınır (Yüce, 1995; Kakı, 1995). Çöktürme, altın-siyanür iyonlarının çinko yüzeyine aktarımı ile gerçekleşen heterojen bir tepkimedir. Tepkimenin gelişiminde, çinko yüzeyine soğurulma ve yüzeyde indirgenme tepkimesi oluşmaktadır. Böylece altın metalik olarak çöker, çinko çözünür, çinko siyanür kompleksi meydana gelir. Sistemde tepkime oranı çinko yüzey miktarı ile orantılı olarak gelişmektedir. Çöktürülen altın, artık çinko ve bakır, kurşun gibi metalik safsızlıkları gidermek için ateş arıtımı ile saflaştırılır (Yüce, 1995; Kakı, 1995). Çinko ile altının çöktürülmesi özellikle yüksek gümüş içeren altın cevherlerine uygulanmaktadır (Özbayoğlu, 1997).

Çinko ile çöktürme sisteminde çözelti, çinko ile karşılaştırılmadan önce, etkin bir çöktürme yapılabilmesi için çözeltinin süzülerek berraklaştırılması, hava ve çözünmüş haldeki oksijenin vakum yapılarak uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde çöken altın oksijen varlığında siyanür ile yeniden tepkimeye girerek yeniden çözünür ve çinko tüketimi artar (Yüce, 1995; Kakı, 1995).

Arsenik içeriği 15 mg/L'den daha yüksek olan çözeltilerden çinko tozu ile çöktürmede problemler ortaya çıktığı kaydedilmiştir. Özellikle, çinko ile çöktürme sırasındaki şiddetli indirgen koşullarda çok tehlikeli bir gaz olan arsin (AsH_3)'in oluşması, arsenik içeren çözeltilerden Merrill-Crowe Süreci ile altın çöktürülmesinin bir sakıncasıdır (Kakı, 1995).

5.4.2. Aktif karbona yüzey soğurma ve aktif karbondan sıyırma

Aktif karbon, yüksek gözenekli (poroziteli), birim kütle başına büyük yüzeye sahip, yüksek aktiviteli karbondur ve bu özellik yüzeye soğurma mekanizmasında önemli bir parametredir (Yüce, 1995). Uygulamada kullanılacak olan aktif karbonun yüzey alanının büyük olması, gözenek boyutlarının aralığının dar olması ve mekanik dayanıklılığının yüksek olması istenir. Özellikle Hindistan cevizi kabuklarından elde

edilen aktif karbonlar istenilen nitelikleri taşır (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995). Ayrıca odun kömürü ya da meyva çekirdekleri gibi karbonlu malzemelerden elde edilen aktif karbonlar da kullanılmaktadır (Yüce, 1995).

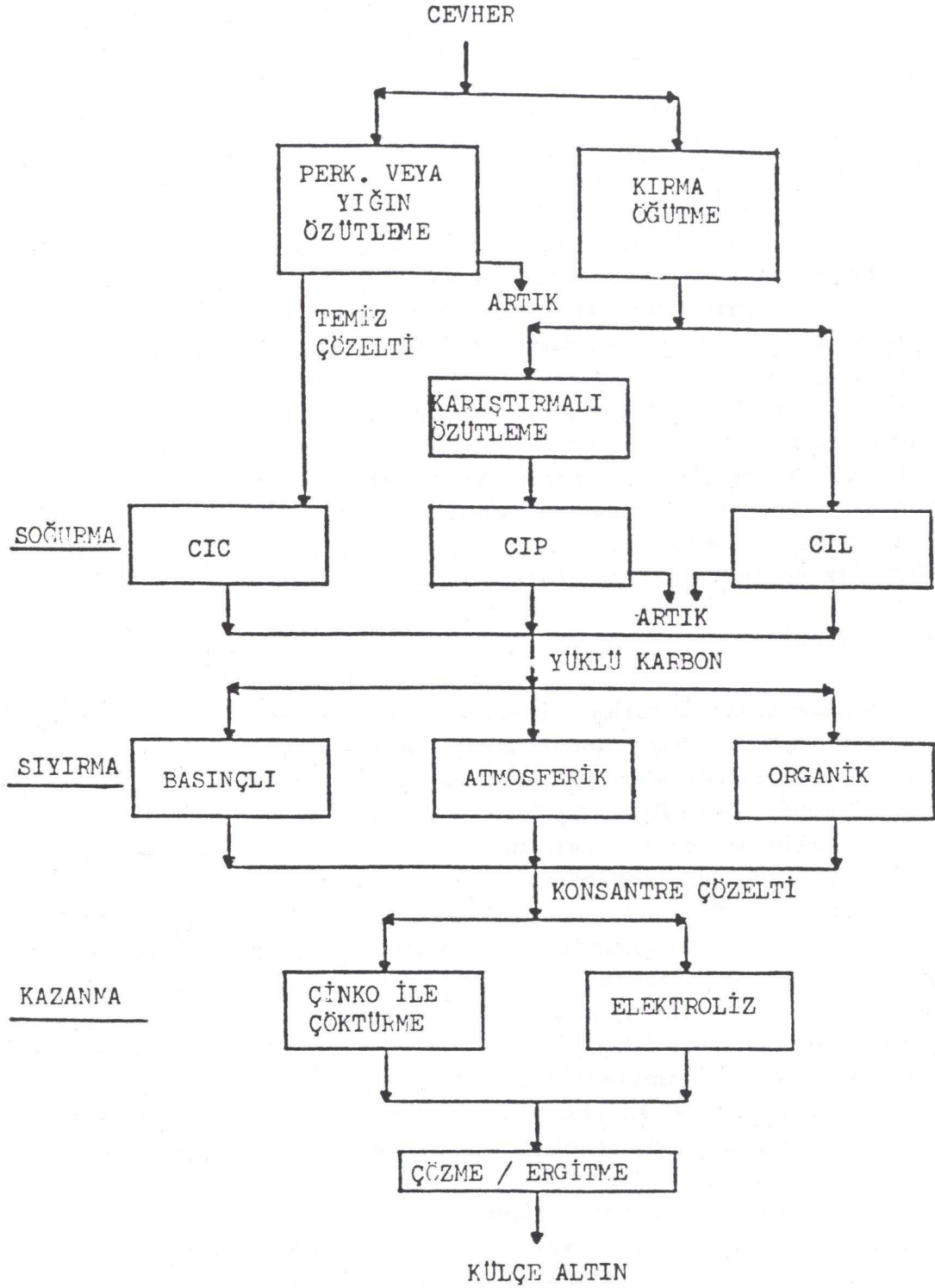
Altının siyanürlü çözeltilerden aktif karbon tarafından soğurulmasının patenti 1894 yılında ABD’de Johnston tarafından alınmıştır. Ancak aktif karbonun altın iyonlarını nasıl soğurduğunun mekanizması ise henüz tam olarak bilinmemektedir (Kakı, 1995). Bu yüzeye soğurma, infrared spektrofotometre ya da x-ışınları saçılımı ile saptanamamaktadır (Yüce, 1995).

Altın, aktif karbon yüzeyinde soğurma yoluyla siyanür kompleksinden koparılarak katı faza geçirilir (Duman, 1998). Altını sıyrılan aktif karbon gerektiğinde 600-800 °C’de fırınlanarak yeniden aktifleştirilebilmektedir (Hiçdönmez, 1997).



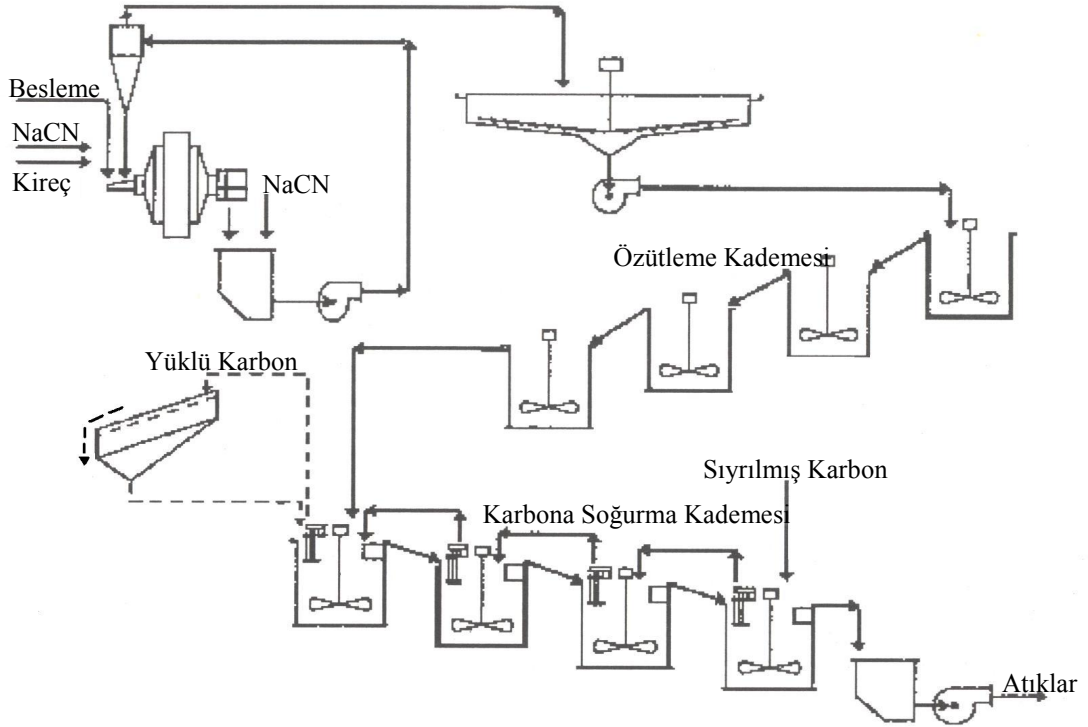
Endüstriyel ölçekte karbona yüzey soğurma süreci, ilk kez 1973 ’te, U.S.Bureau of Mines’in katıldığı ortak bir çalışma sonunda Homestake Maden İşletmesinde (ABD-Nevada) uygulamaya alınmıştır. Bu tarihten itibaren hızlı bir teknolojik gelişim süreci ile endüstriyel uygulamaları genişletilmiştir (Yüce, 1995).

Siyanürleme sonucu $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ anyonik kompleksi halinde sıvı faza özütlenen altının, aktif karbon yüzeyine soğurularak geri kazanılmasında, CIP, CIL ya da CIC süreçleri uygulanmakta, yüklü karbonlar sıyırma işleminden geçirilerek, çoğunlukla elektroliz yöntemiyle altın elde edilmektedir (Gönen, 1993). Siyanürleme ve aktif karbona soğurma yöntemi genel akım şeması Şekil 5.5 ’te verilmiştir.



Şekil 5.5. Siyanürleme ve aktif karbona soğurma yöntemi genel akım şeması (Gönen, 1993).

Bulamaçta karbon (carbon in pulp, CIP) yönteminde; aktif karbona yüzey soğurma, siyanürlemeden sonra bulamaca aktif karbon katılarak gerçekleştirilmektedir (Hiçdönmez, 1997). Tane iriliği 1-3 mm olan aktif karbon tanecikleri siyanürlü bulamaca katılır, çözülmüş altın ve gümüş aktif karbon yüzeyine soğurulur. İşlem sonunda yüklenmiş karbon bir eleğin üzerinde toplanır ve altın kazanma kademesine gönderilir (Mordoğan, 1997; Kakı, 1995). Bulamaçta bulunan ince öğütülmüş cevher ve çözelti ise elekten geçer. CIP süreci akım şeması Şekil 5.6 'da verilmiştir.



Şekil 5.6. CIP süreci akım şeması (Mordoğan, 1997).

Özütlemde karbon (carbon in leach, CIL) yönteminde; aktif karbon doğrudan özütleme tankları içine karıştırılır ve böylece siyanürleme ile aktif karbona yüzey soğurma birlikte gerçekleşir (Yüce, 1995).

Kolonda karbon (carbon in column or clear solution, CIC) yönteminde; özütleme işleminden gelen bulamaç katı-sıvı ayırımına tabi tutulur. Temizlenen ve berraklaştırılan özütleme çözeltisi aktif karbon ile doldurulmuş kolonlardan geçirilerek altın ve gümüş siyanürlerin soğurulması sağlanır. Yüklü karbon sıyırılır, temiz ve deriştirilmiş çözelti elektroliz kademesine gönderilir (Mordoğan, 1997).

Aktif karbona yüklenmiş olan altının, aktif karbondan sıyırılmasında sıcak NaOH + NaCN çözeltisi kullanmak mümkündür. Sıyırma işlemi NaOH + Na₂CO₃ çözeltisine genellikle etil alkol ilave edilerek elde edilen çözelti ile de gerçekleştirilebilmektedir. Böylece aktif karbon üzerinde bulunan altın yeniden çözeltilmiş olur (Hiçdönmez, 1997).

Aktif karbonun az miktarda sıvı kullanılarak sıyırılması sonucu elde edilen derişik altın çözeltisinden, elektroliz yoluyla ham altın elde edilir (Duman, 1998; Kakı, 1995). Elektroliz işleminde, altın ve gümüşün katotta toplanması için 45-60 amper akım şiddeti yeterlidir. Katot ürünü; altın, gümüş ve bir miktar safsızlık içermektedir. Seçimli çözüme, çöktürme ve ergitme metotları ile altın ve gümüşün ayrılması sağlanmaktadır (Hiçdönmez, 1997).

Altının, aktif karbon yüzeyine soğurulması süreci, 1950 'li yıllara kadar çinko ile çöktürme sürecine göre önemli bir üstünlük sağlayamamış, ancak 1950 'de Zadra tarafından altının sıyırılması ve alınmasıyla ilgili süreç tanımlandıktan sonra, önemli gelişmeler sağlamıştır. Aktif karbon yüzeyine soğurma yöntemlerinin üstünlük ve sakıncaları Çizelge 5.1 'de verilmiştir (Yüce, 1995).

Çizelge 5.1. Aktif karbon yüzeyine soğurma yönteminin üstünlük ve sakıncaları

Üstünlükleri	Sakıncaları
<ul style="list-style-type: none">• Karbon içeren cevherlere uygun• Kıymetli metal derişimi değişiminden etkilenmeden yüksek kazanım verimleri• %99,9 'a varan kazanım verimleri• Düşük altın içerikli cevherlerin çözündürülmesi ile elde edilen düşük altın içerikli çözeltilerden ve ters akımlı durultma (dekantasyon) uygulamasında oluşan kayıpların olmaması	<ul style="list-style-type: none">• Çözeltideki gümüş içeriğinin fazlalığı• Karbon yüzeylerinin magnezyum ve kalsiyum tuzları ile kirlenmesi• Karbon sıyırma ve tekrar kazanımın işçi yoğun süreç olması• Çinko çöktürmesine göre süreç basamaklarının pahalı olması• Çok ince karbon taneleriyle altın kaybı• Artığa fazla siyanürün atılması ve tekrar kazanma olanağının olmaması

5.4.3. İyon değiştirici reçine yöntemi

Aktif karbon yönteminin bazı sakıncalarından dolayı alternatif bir süreç olarak iyon değişimi 1940 'lardan itibaren araştırılmaya başlanmıştır. Özellikle uranyum kazanımında endüstriyel ölçekte uygulanmıştır. Batı Özbekistan, Muruntau Altın İşletmesinde kullanılmaktadır. İşletmede cevher, sarsıntılı masalarda konsantre edildikten sonra, tanklarda siyanürle özütlenmekte, elde edilen özütleme çözeltisi iyon değiştirici reçine ile işleme sokulmakta ve daha sonra iyon değiştiriciden çözeltiliye alınan altın, elektrolitik olarak saflaştırılmaktadır (Yüce, 1995). Bu yöntemin aktif karbona göre kinetiği daha hızlıdır, aktifleştirme işleminin sıcaklığı ve basıncı daha düşüktür ve ısıl aktifleştirme gerektirmez (Kakı, 1995).

5.4.4. Çözücü (Solvent) özütlemesi

Wan ve Miller, 1986 yılında alkali çözeltilerden tri-n-bütül fosfat (TBP) ve di-n-bütül-n-bütül fosfat (DBBP) gibi alkil fosforlu esterler kullanarak altının çözücü özütleme ile kazanılabileceğini göstermişlerdir. Bu yüklü organik özütlerden

asit ya da bazlarla altının sıyırılması ekonomik olmamıştır. Ancak, altın organik fazın doğrudan elektroliziyle kazanılabilir (Kakı, 1995).

5.4.5. Elektrolizle kazanım (Elektrowinning) yöntemi

Siyanürlü çözeltilerden altının elektrolitik olarak kazanılması endüstriyel olarak 19 yy. sonunda Siemens-Halske elektrolitik yöntemi olarak uygulanmıştır. Siyanür çözeltisindeki altın, katot olarak hazırlanmış kurşun folyolar üzerinde elektroliz yoluyla toplanmakta, periyodik olarak alınan altın yüklü katotlar kurşun kalıplara dökülmekte ve altın, kupelasyon yöntemi ile metal olarak kazanılmaktadır (Yüce, 1995).

Yüksek altın içerikli siyanürlü elektrolit çözeltisinin kullanılması, elektriksel verideğiştirme verimini de artırmaktadır. Siyanür çözeltilerinden altının elektrolizle kazanım yönteminin kimyasal ayıraçla çöktürmeye göre iki üstünlüğü vardır. Birincisi, indirgeme elektrolitik olarak yapıldığından çözeltiliye kimyasal bir ayıraç ilave etmek gerekmemektedir. İkincisi ise elektrolizle kazanım yoluyla elde edilen altının saflık derecesi daha yüksektir. Düşük altın içerikli çözeltilerin elektrolit olarak kullanılması durumunda, düşük akım yoğunluğu, düşük akım verimliliği ve birim katot yüzeyi başına düşük verideğiştirme olmaktadır. Siyanürlü çözeltilerin altın derişimi düşük olması nedeniyle katot yüzeyinde birikme hızı son derece düşüktür. Katot yüzey alanı artırılarak altın depolama hızı büyük ölçüde artırılmış ve böylece çinko ile çöktürmeye bir alternatif olarak uygulanmıştır (Kakı, 1995; Yüce, 1995).

5.5. Siyanürlü Atıkların Zararlı Çevresel Etkilerinin Önlenmesi ve Arıtılması

Siyanürlenme yöntemine dayanan üretim süreçlerinde zehirli bir madde olan siyanür kullanıldığından üretim sonucunda açığa çıkan siyanür içeren katı ve sıvı atıkların zararlı çevresel etkilerinin önlenmesi, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde derişim değerlerinin belirli standartların altına indirilerek alıcı

ortama verilebilmesi için arıtılması gerekmektedir. Bu tür kimyasal maddelerin işletme sırasında ve sonrasında yaratacağı riskleri en aza indirecek önlemlerin alınması ve uygulanması ile çevrenin korunması sağlanacak ve toplumun kaygısı giderilmiş olacaktır (DPT, 2001; Mordoğan, 1997; Hiçdönmez, 1997).

Siyanürleme işleminden sonra altın ve gümüş çeşitli işlemlerle kazanılır, geriye kalan siyanür içeren atıklar ya doğrudan ya da kimyasal bozundurma işleminden sonra atık barajlarında doğal bozundurmaya bırakılır. Doğal ve kimyasal bozundurma yöntemleri yanında, siyanür geri kazanımı, çöktürme, biyolojik bozundurma, iyon değiştirme gibi alternatif yöntemlerden de yararlanılmaktadır (DPT, 2001; Mordoğan, 1997; Hiçdönmez, 1997). Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Uygulanacak arıtım yönteminin belirlenmesinde, atığın özellikleri, tesisin bulunduğu bölgenin jeolojik, ekolojik ve coğrafik özellikleri (sıcaklık, yağış oranı ve yağış rejimi, yerleşim konumu vb.) dikkate alınmakta, gerekli durumlarda birden fazla yöntem birlikte kullanılarak standartlarda öngörülen koşullar sağlanmaktadır (DPT, 2001; Yavuz, 2000; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

5.5.1. Doğal bozundurma yöntemi

Altın cevherlerinden altın eldesi süreci sonunda siyanür içeren katı ve sıvı atıkların, tabanı ve yanları çevreye ve yeraltı sularına sızmayı önleyecek şekilde kil tabakasıyla kaplanmış ve bunun üzeri de jeomembran ile takviye edilerek geçirimsizleştirilmiş baraj, gölet, havuz türü alanlarda çevreye zarar vermeden muhafaza altında tutulması ve içerdiği serbest ve kompleks olarak bağlı siyanürlerin doğal yollarla [güneş ışınlarının ultraviyole etkisiyle, biyolojik yükseltgemeyle (http 5, 2003; DPT, 2001)] CO₂ ve N₂ 'a bozunması ya da HCN gazına dönüşmesi doğal bozundurma yönteminin esasını oluşturmaktadır (Yavuz, 2000; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

Bozunma hızı ve uzaklaşma oranı; ortamın siyanür derişimine, siyanür komplekslerinin kararlılığına, pH değerine, cevherin yapısından gelen siyanürle bileşik yapıcı elementlerin (Fe, Cu, Zn, As ve S gibi) miktarına, sıcaklığa, yağış ve rüzgar rejimine, güneş ışığına, havalandırmaya, bakteri üreme koşullarına, baraj bulamacının bulanıklığına, barajın yüzey alanı ve derinlik gibi özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Yavuz, 2000; Mordoğan, 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999). Bu yöntemin kullanılabilirliğinde arazinin jeolojik ve coğrafik özellikleri önem taşımakta ve özellikle buharlaşmanın yağıştan yüksek olduğu iklimlerde uygulanmaktadır (Hiçdönmez, 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

HCN'ün buharlaşması ve metal-siyanür komplekslerinin parçalanması süreçleri siyanürün doğal bozundurulmasında en etkili rolü oynamaktadır (Mordoğan ,1997). Düşük pH değerlerinde siyanür iyonu hızla yüksek zehir etkisine sahip, çok aktif bir madde olan HCN gazına dönüştüğünden kireç ilavesi ile ortamın pH değeri 10 ya da üstündeki değerlerde tutulur (Yavuz, 2000).

Siyanürlü komplekslerin parçalanması bileşiklerin kararlılıklarına bağlıdır. Demir-siyanür gibi kuvvetli komplekslerin bozunmasında güneşten gelen ultraviyole ışınlar etkili olmaktadır (Mordoğan ,1997). Bozundurma sonucu serbest kalan bazı metal iyonları, bazik ortam koşullarına bağlı olarak genelde hidroksitler halinde çökmekte ya da suda çözünmeyen metal-siyanür komplekslerine dönüşmektedir (Mordoğan, 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

Atık barajlarındaki suyun bir kısmı tekrar tesise gönderilerek süreç suyunun önemli bir kısmı karşılanmaktadır. İhtiyaç fazlası su barajlarda tutulmakta ve gereken durumlarda alıcı ortama zarar vermeyecek kalitede sular barajdan deşarj edilmektedir (Zanbak, 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999). Yönetmeliklere göre siyanür derişiminin açık ortam deşarjlarında 2 mg/L 'den, içme suyunda 0,05 mg/L 'den fazla olması yasaktır (http 5, 2003; Atalay, 1997). Dünya altın madenciliğinde, doğal bozundurma uygulanan atık havuzlarında depolanacak atıklar için hiçbir limit değer söz konusu değildir (DPT, 2001).

5.5.2. Kimyasal bozundurma yöntemi

Doğal bozundurma yönteminin tek başına yeterli olmadığı, ani deşarjın zorunlu olduğu durumlarda ve yağışın buharlaşmadan yüksek olduğu iklimlerde tercih edilen bir yöntemdir (Tünay ve Kabdaşlı, 1999). Yağışın buharlaşmadan yüksek olması sonucu aşırı seyrelme ya da havadan CO₂ soğrulması gibi etkenlerle barajdaki atığın pH değeri 10 'un altına düşebilir ve bu ortamda oluşan zehirli HCN gazı yüksek yoğunluklarda ve hızlı olarak atmosfere karışabilir (Yavuz, 2000). Yoğun yağış, taşkınlara ve zehirli atıkların çevreye yayılmasına neden olabilir. Bunun için katı ve sıvı atıklardaki siyanür derişimi kimyasal bozundurma ile sınır değerlere düşürülmeli daha sonra atık havuzuna gönderilmelidir. Kimyasal bozundurma aşağıdaki şekillerde gerçekleştirilebilir:

- Karbondioksitle asitleştirme,
- Oksijen ile yükseltgeme,
- Hidrojen peroksit (H₂O₂) ile yükseltgeme,
- Biyolojik bozundurma,
- SO₂ + hava ile bozundurma,
- Metallerle çöktürme,
- Alkali klorlama (Cl₂),
- Sodyum hipoklorit (NaOCl) ya da kalsiyum hipoklorit ile parçalama,
- Ozonlama (O₃).

Bu arıtım süreçleri cevher mineralojisine bağlı olarak beraberce de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları henüz laboratuvar araştırmaları aşamasındadır (Logsdon, et al., 2002).

Bu yöntemin amacı; altının kazanılmasından arta kalan çamur içindeki serbest ve kompleks siyanürleri, yükseltgenler ile bozundurulmuş ya kısmi yükseltgeme ile siyanata ya da tam yükseltgeme ile CO₂ ve N₂ 'a dönüştürülerek zararsız hale getirmektir (Yavuz, 2000; Tünay ve Kabdaşlı, 1999). Kimyasal bozundurma uygulanan

tesislerde, serbest siyanür için atık havuzuna boşaltım üst sınırı 50-150 mg/L 'dir (http 5, 2003; DPT, 2001).

Siyanürün arıtılması için günümüzde yaygın olarak kullanılan kimyasal yükseltgeme yöntemleri, INCO SO₂/Hava yöntemi ve H₂O₂ yöntemidir. Kimyasal yükseltgemenin daha eski bir alternatifi olan alkali klorlama süreci de günümüzde nadiren kullanılmaktadır (Logsdon, et al., 2002). Alkali klorlama ve hidrojen peroksit yöntemi gibi uygulamaya geçirilmiş çeşitli süreçlerinin ortak yanı siyanürün yükseltgenmesi olup, bunların tümü amonyak ve tehlikeli azot oksit bileşiklerinin ortaya çıkmasına yol açar. Yükseltgemenin SO₂ ve hipoklorit ile yapılması, ilaveten istenmeyen pek çok kükürt ve klor bileşiğinin oluşumunu da beraberinde getirecektir (Duman, 1998).

5.5.2.1. INCO SO₂/ hava yöntemi

INCO SO₂ / hava yönteminin patenti 1984 yılında G. J. Borbely ve arkadaşları tarafından alınmıştır (Mordoğan, 1997). INCO SO₂ / hava süreci günümüzde 55 tanesi ABD ve Kanada'da olmak üzere, dünyada toplam 69 tesiste kullanılmaktadır (DPT, 2001).

INCO SO₂ / hava yöntemi, atık içinde bulunan siyanürün bozundurulduğu ve ağır metallerin ise çöktürme yolu ile duraylı hale getirildiği bir arıtım yöntemidir. Hem çözelti hem de katı içeren çözeltilerde (pulp) etkilidir, ayrıca kesikli ya da sürekli çalıştırılmaya da uygundur. Yöntem bir karıştırma tankının içinde pH = 8-10 'da ortamdaki serbest siyanürün SO₂, hava, su ve bakır hızlandırıcısı ile siyanata (OCN⁻) yükseltgenmesi esasına dayanır (Mordoğan, 1997; Tünay ve Kabdaşlı,1999).



Yükseltgenme ürünü olan siyanat, düşük pH değerinde amonyum ve karbonata hidroliz olmaktadır. Bu işlem sonucunda karbonat iyonu kalsiyum karbonat halinde çökmekte; amonyum iyonunun bir kısmı amonyak olarak havaya karışmakta geriye kalan kısmı ise katı faza geçerek çökmektedir (Tünay ve Kabdaşlı,1999).

Cu²⁺ kasyonu hızlandırıcı etki göstermesi yanında ferrosiyanür bileşiklerinin çökmesinde de önemli rol oynamaktadır. Katı-sıvı oranı yükseltgeme verimini doğrudan etkilerken sıcaklığın yükseltgenme hızı üzerine önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Zayıf asitte ayrışabilen metal-siyanür kompleksleri siyanata yükseltgenirken H₂SO₄ ve metal iyonları oluşmaktadır. Oluşan metal iyonları kuvvetli demir-siyanür komplekslerini suda çözünmeyen metal-ferrosiyanür kompleksleri halinde çöktürülürler. Çözeltide kalan diğer metal iyonları ise hidroksit bileşikleri halinde çökülürler (Mordoğan, 1997; Tünay ve Kabdaşlı,1999).

Süreç sırasında oluşan H₂SO₄ 'i nötrleştirmek için tepkime kabına kireç [Ca(OH)₂] verilmelidir. Bunun sonunda jips (CaSO₄.2H₂O) oluşacaktır. Ancak kirecin fazla kullanımı SO₂ 'nin fazla sarfiyatına dolayısıyla pH azalmasına neden olabilmektedir (Mordoğan, 1997; Tünay ve Kabdaşlı,1999).

Kuvvetli kompleks olarak bağlı kobalt ve cıva türleri INCO SO₂/ hava sürecinde bozundurulmamaktadır (Tünay ve Kabdaşlı,1999). Tiyosiyanat ise çok yavaş ilerleyen aşağıdaki tepkimeye göre yükseltgenir:



Arıtılacak olan çözelti ya da bulamacın bileşimine bağlı olmakla birlikte, tepkime kabında alıkonma zamanı 20 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir (Mordoğan, 1997).

5.5.2.2. Hidrojen peroksit (H₂O₂) yöntemi

Degussa şirketi tarafından 1984 yılında Papua Yeni Gine'deki Ok Tedi altın madeninde ilk defa uygulanan bu yöntemde serbest siyanür tek kademede siyanata yükseltgenir. Oluşan siyanat ise hidroliz sonunda, amonyum ve karbonata bozunur.



Bu yöntemde bakır, çinko ve kadmiyum gibi zayıf asitte ayrışabilen siyanürler siyanata yükseltgenirler. Ağır metal iyonları ise hidroksitler halinde çökeliyorlar. Demir-siyanür kompleksleri ise çözünmez bakır ferrosiyanür şeklinde çökeliyorlar. Bu yöntemde atık bulamaçlarda çok iyi sonuçlar alınamamakta, tiyosiyanat ve amonyum uzaklaştırılamamaktadır. Sürecin verimliliği sıcaklık, ilk siyanür derişimi, hedef siyanür derişimi, hızlandırıcı, metal katyonlarının varlığı gibi faktörlere bağlıdır. Acil durumlarda H₂O₂ doğrudan atık barajına verilebilir. Peroksimonosülfürük asidin bu süreçte kullanımı H₂O₂ sarfiyatını aza indirmektedir.

5.5.2.3. Alkali klorlama yöntemi

Bu yöntemde siyanür, tiyosiyanat (SCN⁻), siyanat (OCN⁻), amonyak ve nitrat haline dönüştürüldükten sonra uzaklaştırılmaktadır. Siyanürlerin yükseltgenmesi ve bozundurulması bazik ortamda (pH = 10,5-11,5) gerçekleşir. Klor sıvı halde ya da katı sodyum ya da kalsiyum hipoklorit halinde ortama verilir.

Alkali klorlama süreci ile serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürlerin tüm bileşikleri bozundurulurken, daha dayanıklı demir, kobalt-siyanür bileşikleri için aynı sonuçlar alınamamaktadır. Bu yöntemin en önemli sakıncası yükseltgenlerin

amonyak ile tepkimesi sonucunda oluşan kloraminlerdir. Bu bileşikler suda yaşayan canlılar için son derece zehirlidir ve böylesi atıkların boşaltılmasından önce klor giderimi işlemi ile uzaklaştırılması gerekmektedir (Mordoğan, 1997).

5.5.2.4. Cökeltme yöntemi

Demir gibi bileşik yapıcılarının ilavesiyle duraylı siyanürlerin çökmesi sağlanabilir. Bu işlem serbest siyanür derişimini azalttığı gibi, ortamda bulunabilecek yüksek orandaki diğer metallerin denetiminde de etkilidir. Demir siyanürler, çözültideki diğer kimyasal maddelerle tepkimeye girer ve suda çözünmeyen birçok tuzdan oluşan katı bir çökelti oluşturarak siyanürü çözültiden uzaklaştırır (Logsdon, et al., 2002).

5.5.3. Biyolojik bozundurma yöntemi

Anaerobik mikroorganizmalar siyanür arıtımında litrede birkaç miligram derişime kadar etkin olmakla birlikte, siyanürün bozunması için aerobik şartlar, anaerobik şartlara göre çok daha uygundur. Bu yöntemde altını alınmış çözülti, içinde bakteri bulunan tepkime tanklarına gönderilir. Bu bakteriler havadan aldıkları oksijenle siyanür bileşiklerini bozundurarak nitratlar, bikarbonatlar ve sülfatlar oluştururlar. Bu süreç, zayıf asitte çözünür siyanür türleri ile siyanür yükseltgenmesinin ara ve yan ürünlerini yükseltmeyecek kapasiteye sahiptir.

Biyolojik arıtım sürecinin başlıca üstünlükleri; basit tasarımı ve işletme süreç denetimi, düşük kimyasal madde maliyeti ve her türlü siyanür ve onun yan ürününü arıtım kapasitesinin bulunmasıdır. Biyolojik arıtımın olası kısıtları arasında düşük sıcaklıklarda ve çok yüksek siyanür derişimlerinde başarımların düşüklüğü sayılabilir (Logsdon, et al., 2002).

5.5.4. Siyanürün geri dönüşümü yöntemi

Genellikle yüksek derişimde siyanür içeren atıklara uygulanır. Siyanürün yeniden kullanımı ile süreçte kullanılan toplam siyanür miktarı azalır ve işletme giderleri düşer. Ayrıca atık çözeltilerindeki siyanür derişimini de düştüğünden siyanür giderim maliyeti de azalır (Logsdon, et al., 2002).

Siyanürün geri dönüşümü ve geri kazanımı temel süreci pH denetimi, son derece sıkı denetlenen şartlarda buharlaşma ve buharlaşmış olan siyanürün geri kazanımı olmak üzere üç kademedен oluşur (Logsdon, et al., 2002). Bu yöntem Avustralya'da başarı ile uygulanmaktadır. Avustralya'da uygulanan yöntem göre, siyanürlü atıklar önce H_2SO_4 ile tepkimeye sokularak, siyanürün HCN gazına dönüşmesi sağlanır. Daha sonra oluşan HCN'nin NaOH ile muamele edilmesi ile oluşan NaCN çözeltiden alınıp sisteme döndürülmektedir. Bu yöntemde %95 'lik bir siyanür geri kazanım verimi elde edilmektedir (Hiçdönmez, 1997; Atalay, 1997).

6. SİYANÜRÜN ÇEVRE VE CANLILAR ÜZERİNE ETKİLERİ

Siyanür, birçok sanayi dalında ve özellikle madencilikte altın ve gümüş gibi kıymetli metallerin kazanımında kullanılmaktadır. Siyanürle altın özütleme yöntemi, dünyada uzun süredir uygulanan bir teknoloji olmasına rağmen her teknoloji gibi, gerekli biçimde uygulanmadığı ve gerekli güvenlik önlemleri yeterince alınmadığı zaman çevre ve insan sağlığı açısından risk taşıması söz konusudur. Siyanürün zehirli bir madde olduğu ve saf haliyle düşük dozlarda bile canlılarda ölüme neden olduğu bilinmektedir. Siyanürün sebep olabileceği tehlikeleri, alınan tedbirlerle azaltmak ya da önlemek mümkündür. Gerekli önlemlerin alınması için siyanürün öldürücü dozunun kesin olarak bilinmesi gerekmektedir (http 1, 2005; http 2, 2002, Hiçdönmez, 1997).

Her kimyasal madde alınan doza bağlı olarak zehir etkisi gösterebilir. Zehir biliminde kimyasal maddeler zehirli ya da zehirsiz olarak bir ayırma tabi tutulmaz. Bir maddenin zehirli olup olmamasını belirleyen ve zehir ile ilacı birbirinden ayıran şey dozudur. Bir kimyasal madde ne kadar zehirli olursa olsun belirli kullanım limitlerini aşmadan güvenle kullanılabilir (Burgaz, 1997).

II. Ulusal Toksikoloji Kongresinde, kullanımının yasal olması, zehir etkisi konusunda yeterli bilgi birikiminin olması, akut etki ile sınırlı zehir etkisi, maruz kalanların neye maruz kaldıklarını biliyor olmaları dikkate alınarak altın madenciliğinde siyanür kullanımının “kontrol edilebilir ve gözlemlenebilir riskler” arasında olduğu sonucuna varılmıştır (Karakaya, 1997).

6.1. Siyanürün Çevre Üzerine Etkileri

Kuvvetli bir zehir olan siyanürün altın ve gümüş madenciliğinde kullanımı, çevre açısından ciddi bir tehlikedir. Çok zehirli olan siyanürlü atıklar, süreç gereği

geçirimsiz atık barajlarına pompalanmaktadır (http 1, 2005). Siyanür ile altın üreten işletmelerin kirliliğe yol açabilen zayıf noktaları şunlardır:

- Kil yastıklarındaki ya da jeomembrandaki çatlak, yırtılma ya da delinmeler,
- Siyanürlü çözeltiler ya da çamur iletim hatlarındaki boru patlamaları,
- Yağmurlarla yıkanan açıkta depolanmış atık yığınları,
- Taşma ya da sedde yarılması sonucu siyanürlü çözeltiler ve çamurların çevreye yayılmasına yol açan atık barajları (Duman, 1998).

En önemli sorun atık barajının yapısının nasıl olacağıdır. Gerekli önlemler alınmazsa, bu atık barajlarında oluşabilecek sızıntı su kaynaklarına ya da diğer kullanım alanlarına ulaşabilir. Atık barajında oluşabilecek herhangi bir sızıntıyı önlemek için baraj tabanında geçirimsiz malzemeler ard arda kullanılsa bile teknik olarak %100 geçirimsizlik mümkün değildir (http 1, 2005; Yılmaz, 1997). Altın tesisinin ve atık barajlarının depreme dayanıklı olması gereklidir. Bu işlemin bol yağış alan, toprak kayması ve deprem gibi doğa olaylarının sık gerçekleştiği yerlerden uzak bölgelerde kurulacak tesislerde, eğitilmiş kişiler tarafından gerçekleştirilmesi ve bu konuda uzmanlaşmış kişilerce de denetlenmesi gerekir (http 1, 2005; Duman, 1998). Ayrıca böyle bölgelerde zehirli atıklar nedeniyle fauna ve floranın bozulması da ayrı bir olumsuz etkidir (http 1, 2005; Yılmaz, 1997).

Siyanürle özütleme kademesinden ya da atık barajından atmosfere taşınan HCN gazı ya da siyanür bozunması sonucu ortaya çıkan amonyaktan nitrata kadar azot bileşikleri sürekli bir çevresel yük oluştururlar. En önemli tehlikelerden biri ise cevherde bulunan ancak öğütme ve siyanürle özütleme sonucu çözünür duruma geçen kurşun, kadmiyum, cıva vb. ağır metallerdir. Söz konusu ağır metallerin çözünür ve biyolojik ulaşılabilir hale gelmesi, onların bitkiler, memeli hayvanlar, balıklar ve kuşlar tarafından alınmasına ve böylece beslenme zincirine girmelerine yol açar. Nehirlerin, göllerin ve denizlerin çok az da olsa siyanürle kirlenmeleri suda yaşayan pek çok türün yüzebilme yeteneğini ortadan kaldırır (Duman, 1998). Genel olarak 0,1 mg/L'den daha

büyük miktarlardaki serbest siyanür derişimleri, gerek tatlı gerekse deniz sularındaki hassas balık türlerini etkileyip öldürebilmektedir (Burgaz, 1997).

Hayvanlar siyanürü içme, soluma ve deri teması yoluyla bünyelerine alırlar. Siyanürlü çamur barajlarını pek çok kuş ve yabani hayvan su kaynağı sanmaktadır. Siyanürlü atık barajında yüzen ördek görüntüleri altın üreticileri tarafından sıkça başvurulan bir propaganda aracıdır. Tavuktan daha az olmakla beraber ördek siyanüre en dayanıklı canlılar arasında yer alır. 30-50 mg/L siyanür içeren suda yaşayabilen ördekler daha çok turnusol kağıdı niyetine barajdaki siyanür seviyesini kontrol etmekte kullanılır (Duman, 1998). Hayvanların NaCN ve siyanür içeren çözeltilerin olduğu maden sahalarına erişimi çeşitli yöntemlerle engellenmeye çalışılmaktadır (Logsdon, et al.,2002).

Madencilğin açık işletme olarak yapılması gürültü ve toz kirliliği yaratmaktadır. Toz ve gürültü sorunu siyanürleme yönteminin kırma-öğütme aşamasında da devam etmektedir. Toz kirliliği tarım alanlarına zarar verebileceği gibi solunum yolunu ilgilendiren sağlık sorunlarına, ağır akciğer hastalıklarına, toz içinde bulunan metal iyonları nedeniyle, kanser türlerine ve anormal doğumlara yol açabilir (Hiçdönmez, 1997).

6.1.1. Karasal çevrede siyanürün dağılımı

Siyanürün topraktaki dayanıklılığı hakkında çok az bilgi vardır. Ancak serbest siyanürün toprakta ya toprak mikroorganizmaları ya da bitkiler tarafından soğurulduğu bu nedenle toprakta birikmediği bilinmektedir. 200 mg/L'ye varan derişimlerde serbest siyanür iyonunun topraktan etkin biçimde gübre azotu halinde uzaklaştırıldığı öne sürülmektedir. Toplam siyanürün anaerobik parçalanmaya dayalı yarılanma süresinin 1-2 yıl arasında olabileceği hesaplanmıştır. Serbest siyanür toprağa tutunma eğilimi göstermez. Asidik pH değerlerinde siyanür-metal kompleksleri toprağa önemli

miktarlarda bağlanır. Metal kompleksleri toprakta güneş ışığı ile parçalanarak serbest siyanürlere dönüşebilmektedir (Duman, 1998; Burgaz, 1997).

6.1.2. Sucul çevrede ve atmosferde siyanürün dağılımı

Yüzey sularında yapılan araştırmalarda siyanürün kırsal alanlardaki ırmaklarda daha fazla miktarda olduğu tespit edilmiştir. Bahar dönemi sonu yağışların bol olduğu dönemlerde ve akışın düşük olduğu kış döneminde büyük ve orta ölçekli ırmaklarda yüksek siyanür seviyelerine rastlamak mümkün olabilmektedir. Sucul çevrelerdeki doğal siyanürün hangi kaynaklardan geldiği konusu yeterince açık değildir. Serbest siyanür sudan buharlaşarak ayrılabilir. Siyanür aerobik biyoparçalanmaya uğrayabilmektedir. Anaerobik biyoparçalanmada ise siyanür yükseltgenerek tiyosiyanat (SCN^-) oluşmaktadır. Sudaki serbest siyanür, oksijen tarafından tiyosiyanata yükseltgenebilmektedir. Tiyosiyanatın sudaki davranışı bilinmemekle beraber doğal biyolojik ortamda amonyağa dönüşebildiği ve bunun da balıklar için zararlı olabileceği öne sürülmektedir.

Simoviç (1985) ve Zaidi (1987) yaptıkları çalışmalarda siyanürün doğal yolla parçalanmasında yüzey sularından HCN şeklinde buharlaşmanın en önemli yol olduğunu göstermiştir (Burgaz, 1997). Serbest siyanürün %90 'ı buharlaşarak, %10 'u ise kimyasal yükseltgeme ile ayrılır. Atık barajlarındaki serbest siyanür derişimi havadaki CO_2 gazının soğurulmasından dolayı ortamın pH değerinin düşmesi nedeniyle ya HCN gazı şeklinde buharlaşarak ya da metal kompleksleri oluşturarak azalabilir. Atmosfere karışan HCN gazının davranışı konusunda çok veri bulunmamaktadır, ancak atmosfer hareketleri ile zararsız derişimlere seyredildiği ve atmosferdeki yükseltgeme ile CO_2 ve NH_3 'a parçalandığı var sayılmaktadır. Havadaki siyanür kolay kolay bozunmaz. Atmosfere karışan HCN 'ün yarılanma süresinin 267 gün olduğu bildirilmiştir (Burgaz, 1997).

Kanada ve ABD gibi ülkelerde içme sularında izin verilen en yüksek siyanür derişimi 0,2 mg/L serbest siyanürdür (http 1, 2005; Mordoğan, 1997). Avrupa Komisyonunun 1995 yılında aldığı kararda ve ülkemizde 16 Kasım 1997 tarihli Tarım Köy İşleri Bakanlığı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde içme sularında siyanüre tanınan üst sınır 0,05 mg/L 'dir. Hava ve toprak için siyanür oranına ait bir emniyet sınırı değeri verilmemiştir (Duman, 1998; http 5, 2003).

6.2. Siyanür Türlerinin Canlılar Üzerindeki Zehirli Etkileri

Siyanürün en zehirli şekli hidrojen siyanürdür. Nötr ve asitli çözeltilerde kolayca HCN 'e çevrilen NaCN yüksek zehirliliğe sahiptir. Yeterince yüksek doza maruz kalındığında, akut zehir etkisi olan siyanür bir insanı birkaç dakika içinde öldürecek kapasitede hızla tesir edebilen bir zehirdir. Günlük yaşamda siyanüre maruziyetin pek çok kaynağı olmakla beraber bünye böylesi küçük miktarlardaki siyanürü daha az zehirli bir bileşik olan tiyosiyanaata dönüştürüp ardından dışarı attığından siyanür vücut dokularında birikmez ve kolayca metabolize edilir (http 5, 2003; Logsdon, et al., 2002; Burgaz, 1997). İnsanların siyanür bileşikleriyle karşılaştıkları başlıca kaynaklar şunlardır:

- a) Endüstride yapılan çeşitli aktiviteler.
- b) Siyanojenik bitkiler (kayısı, badem, şeftali, elma ve vişne çekirdeklerinin yapısında amigdalin bileşiğı bulunur ve bunlar yendiğı zaman vücutta sindirim sisteminde parçalanarak HCN 'e dönüşür. Bu tip meyvelerden hazırlanan meyve suları da çekirdekli ve çekirdeksiz presleme tekniğine göre değışen miktarlarda hidrosiyanik asit içerebilmektedir).
- c) Poliüretan, ipek, yün eşyaların yanması sonucu ve yangın olaylarında ortamda HCN gazı oluşmaktadır.
- d) Sigara dumanında da sigara başına ortalama 0,5 mg HCN gazı oluşmaktadır.
- e) Siyanür bulaşmış meyvelerin yenmesi.
- f) Tıbbi amaçlarla siyanüre maruz kalınabilmektedir (Burgaz, 1997).

6.2.1. Serbest siyanürün zehirliliği

Serbest siyanür insan ve diğer memelilerin vücuduna solunumla, ağız ya da deri üzerinden soğurularak girebilmektedir. Serbest siyanürlerin akut zehir etkileri kompleks siyanürlerden daha fazladır. Çünkü çok aktif bir madde olan $\text{HCN}_{(g)}$ ya da $\text{HCN}_{(suda)}$ canlı hücrelerindeki sitokrom oksidaz enzimi içinde bulunan Fe^{3+} ile hızla demir siyanür kompleksleri yapar. Demir siyanür kompleksleri hücre düzeyinde enerji üretimini durdurur. Hücrelerde enerjinin tükenmesi ya da üretiminin engellenmesi hücre solunumunu durdurur. Tedbir alınmazsa hızlı ve derin solumaların ardından kasılma, şuur kaybı ve boğularak ölümlerle sonuçlanır. En yaygın antidotu amid nitrit olup ağızdan ya da damardan alınabilir (http 5, 2003; Logsdon, et al., 2002; Burgaz, 1997).

Yetişkinler için ağızdan alınan serbest siyanürün öldürücü dozu 1-3 mg/kg vücut ağırlığıdır (Mordoğan, 1997). Günde 0,08 mg/kg serbest siyanür ya da 32 mg/kg kompleks siyanürün altındaki dozlar ağız yoluyla vücuda alındığında maruz kalan topluluğun yaşam boyu güvende olduğu düşünülür (Burgaz, 1997; Mordoğan, 1997). Ağız yolu ile alınan öldürücü olmayan bir dozda siyanür karaciğerdeki enzimler yardımıyla 20 dakika ile 1 saatlik bir zaman aralığında tiyosiyanat (SCN^-)'a dönüşerek idrar ile vücuttan atılır. Tek ve yüksek dozda verilen NaCN veya KCN 'ün akut zehir etkisi, dozlar daha az ve kısımlara ayrılarak ya da diyet içerisinde verildiği zaman azalacak ya da görülmeyecektir. Alkali metal siyanürlerin zehir etkisinin diğer siyanür bileşiklerinden çok daha düşük olmasının nedeni ağız yoluyla alındıklarında vücuda soğurulmalarının çok az olmasıdır. Siyanür tuzlarının deri yolu ile vücuda geçişi önemsiz miktardadır. Deri yoluyla soğurulması halinde ölümcül doz 100 mg/kg civarındadır (Logsdon, et al., 2002; Burgaz, 1997).

HCN 'e solunum yolu ile maruziyette ağız yolu ile alınan siyanür bileşiklerine göre vücuda daha hızlı bir soğurulma vardır ve zehir etkisi daha hızlı ortaya çıkar (Burgaz, 1997). Solunan havadaki HCN gazı derişiminin canlılar üzerindeki ölümcül dozları aşağıda verilmiştir.

- 300 mg/L seviyelerinde ise birkaç dakika içinde ölüm,
- 150 mg/L seviyelerinde ise 30 dakika sonunda başlayan ölüm,
- 40-60 mg/L arasında kalıcı etki olmaksızın 1 saat süreyle kalınabilir,
- 20-40 mg/L 'de saatler sonra hafif belirtileri hissedilebilir,
- 2-5 mg/L 'de ise koku başlangıcı söz konusudur (http 1, 2005; Logsdon, et al., 2002).

Kısa süreli yüksek doza maruz kalındığında sinir, solunum ve kalp dolaşım sistemlerinde kalıcı tahribat oluşur. Uzun süreli düşük doza maruz kalan insanda ise sinir sisteminde ve ruhsal dengede bozukluk, iştah kaybı ve vücutta iyot tüketilmesi nedeniyle tiroid bezi hastalıkları (guatr) ortaya çıkar (Duman,1998).

6.2.2. Kompleks siyanür bileşiklerinin zehirliliği

Genel olarak kompleks siyanürlerin, serbest siyanürlerden daha az zehirli etkiye sahip oldukları kabul edilmektedir. Ancak bu durum metal - siyanür komplekslerinin sağlamlığına ve ortamın pH değerine bağlıdır. Sulu çözeltide kolaylıkla ayrışarak serbest siyanür veren zayıf kompleksler (Cd, Zn gibi) yüksek zehir etkisine sahiptir. Orta kuvvette kompleksler (Cu, Ni, Ag gibi), zayıf komplekslere göre daha zor ayrışmakla beraber, ayrışma hızları çözeltilinin pH değerine bağlı olmaktadır. Ortamın pH değeri düşük olduğu koşullarda, metal-siyanür kompleksleri CN⁻ iyonu vererek bozunabilir. Böylece ortamın zehir etkisi artmış olur. Sulu çözeltide kolayca ayrışmayan kuvvetli kompleksler (Hg, Au ve Fe), pH değeri 4,5 'in üzerindeyken serbest siyanür vermez. Sulu çözeltide kolayca ayrışmayan kuvvetli kompleksler düşük zehirliliğe sahiptir. Ancak demir siyanür komplekslerinin güneş ışığı ile foto bozunmaya uğrayarak serbest siyanür verebileceği ileri sürülmektedir. Bu şekilde yaklaşık 2 mg/L ferrosiyanürün, güneş ışığı etkisiyle ayrışarak balıkları öldürmeye yeterli olacak kadar serbest siyanür derişimi oluşturdukları iddia edilmektedir. (Mordoğan, 1997).

6.2.3. Diğer türlerin zehirliliği

Altın özütlenmesi sırasında, siyanürün bazı minerallerle tepkimesinden oluşan tiyosiyanat (SCN⁻) ve siyanat (OCN⁻) iyonlarının her ikisi de zehirli olarak kabul edilmemektedir. Bu yüzden siyanür iyonu arıtım tesislerinde siyanat iyonu şekline dönüştürülerek zehir etkisi giderilmektedir (Mordoğan, 1997).

6.3. Çevre Standartları, Yasalar ve Sorumluluklar

Altın madenciliğinde kullanılan kimyasal maddelerin ve atıkların herhangi bir çevre sorunu yaratmalarını önlemek üzere madencilik faaliyetleri öncesinde, sırasında ve sonrasında hazırlıklı olunması ve dikkatli davranılması gerekmektedir. Bunu sağlamak için, dünya madenciliğinde “en iyi çevre yönetimi” ilkeleri doğrultusunda çevresel etki değerlendirmesi, çevresel yönetim sistemi, atık yönetimi, acil durum, vb. yönetim planları önceden hazırlanmaktadır (DPT, 2001).

Türkiye’de çevre koruma kavramı ilk defa 1982 Anayasası’nda yer almış ve 1993 ’te çıkarılan ÇED (Çevresel Etki Değerlendirme) Yönetmeliği ile ciddiye kazanmıştır. Bu yönetmelik gereğince, firmalar belirlenmiş etkinliklerinin planlama aşamasında bir ÇED raporu hazırlamakla yükümlüdür (Yılmaz, 1997). Çevresel etkiler arasında; yüzey toprağının kaldırılması, ağaçların kesilmesi, oluşabilecek toprak kaymaları, patlama işlemlerinin neden olabileceği çatlaklar, tarım arazilerinin kullanımı, yerleşim alanlarının taşınması, yeraltı sularının kirlenmesi, flora ve faunanın bozulması gibi riskler sıralanabilir ve güvenlik önlemlerinin bu çerçevede oluşturulması istenir (Yılmaz, 2002). Ayrıca, işletme çalışmaya başladıktan sonra da sürekli denetimi sağlayacak bir izleme planı gereklidir. Bu planı uygulayacak teknik kadrolar yetiştirilmesi, analizler ve denetimler için gerekli donanımın kurulması şarttır.

İşletme kapatıldıktan sonra da sıvı ve katı atık depolama alanlarının, maden çalışmaya başlamadan önceki haline getirilmesi, yeniden doğaya kazandırılması gereklidir (Yılmaz, 2002). Gelişmiş ülkelerde, madencilik faaliyetleri sonucu tahrip olmuş olan yeryüzünün, faaliyet bittikten sonra tekrar eski topoğrafyasına benzer hale getirilmesi müeyyidelere bağlanmış olup, son derecede ciddi bir şekilde de kontrol edilmektedir. Hatta bu ülkelerde sadece topoğrafik düzeltme ile yetinilmemekte, madencilik faaliyetinden önce o bölgede varolan bitki örtüsü ile yaşayan diğer canlıların da oraya yeniden gelip yaşamalarını sağlayacak doğal ortamın oluşturulması ve hayvanların bir program çerçevesinde o ortama çekilmesi yolunda gayret gösterilmesi şart koşularak, bu hususlar sıkı mevzuat hükümleri ile güvence altına alınmıştır. Altın madenciliğinin vereceği topoğrafik zarar, maden bittikten sonra, belli ölçüde giderilebilir. Ancak, kalıcı “zehirlenme” etkisinin giderilebileceği konusunda endişeler söz konusudur (Eskikaya, 1997).

Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre siyanürle altın üretim tesislerinin 30 km civarında canlı yaşamı tehlikededir. Sonraki 20 km ise risk bölgesidir. Yaşanan olumsuzluklar nedeniyle Amerika’da 1992 yılından sonra Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından arazide tehlikeli kimyasal maddelerin depolanması yasaklanmıştır. Atıksuların mutlaka bir arıtım tesisinde arıtılması zorunluluğu getirilmiştir.

Uygulamada süreç içinde gerekli önlemlerle siyanür derişiminin belirli değerlerin altına indirilerek olası zararlı etkilerinin kontrol edilmesi konusunda bilimsel çalışmalarla belirlenmiş standartlar vardır ([http 1, 2005](#); Mordoğan, 1997). Dünya altın madenciliğinde, doğal bozundurma uygulanan atık havuzlarında depolanacak atıklar için hiçbir limit değer söz konusu değildir. Kimyasal bozundurma sonrasında çıkacak atık suların alıcı ortama (yüzey ve yeraltı suları) boşaltılmasında ise limit değerler konulmaktadır (DPT, 2002).

6.4. Siyanür Kullanan Altın Madenlerinde Meydana Gelmiş Kazalardan Bazıları

Papua Yeni Gine'deki Ok Tedi Mine'da 1984 yılında atık barajının yanındaki tepede meydana gelen heyelan siyanürlü çamurun dışarı taşmasına ve Ok Tedi nehrinde birçok türün yok olmasına sebep olmuştur. Nehir yatağının çamur çökeltisiyle dolması ise nehir boyundaki ekili alanların zehirli su taşkını altında kalmasına yol açmıştır (Duman, 1998).

1985'te Guyana'da Omai altın madeni zehirli atık havuzunda meydana gelen kazada, iki gün içinde ülkenin iki büyük nehrine 4 milyar ton atık çamur karışmıştır (http 7, 2005).

1986'da bir Kanada şirketi tarafından işletilmeye başlanan Colorado'daki Summitville altın madeni, modern teknolojinin tüm imkanları kullanılarak çalıştırıldığı ve ABD mevzuatının öngördüğü sıkı tedbirlerin hepsi de alındığı halde şirket, daha ilk yılın sonunda başlayan zehirli sızıntıları önlemede başarılı olamamıştır. Neticede 100 milyon dolar değerindeki altını çıkarmak için, bu felâket dolayısıyla 200 milyon dolar harcamak zorunda kalmış, gene de baş edemeyince 1992 yılında iflâsını istemiştir. Arkasında 30 km boyunca, içindeki bütün balıkların öldüğü bir nehir (Alamosa Nehri), 750 milyon litre siyanürlü atık su, 30 hektarlık bir alanı kaplayan 65 m yüksekliğinde siyanürlü çözelti ile doymuş halde maden ve atık yığın bırakmıştır. Amerikan Hükümeti, ilk başta kirlenmeyi durdurmak için 120 milyon dolarlık bir program yaparak çalışmalara başlamıştır. Bölgenin tamamen temizlenmesinin çok daha büyük masrafa mal olacağı ve bu işin 15-20 yıl süreceği tahmin edilmiştir (Eskikaya, 1997).

Guyana'daki Omai Gold Mine'da 20 Ağustos 1995 tarihinde siyanürlü atık barajının seddesi yarılmış ve 2,5 milyon m³ siyanürlü atık Essequibo nehrine karışmış, Essequibo nehri, işletmenin bulunduğu noktadan Atlantik'e kadar (80 km) siyanürlü çamurla zehirlenmiştir. Ülkenin tümü felaket bölgesi ilan edilmiştir (Duman, 1998).

Romanya'da 30 Ocak 2000 tarihinde Avustralyalı Esmeralda şirketince işletilen Baia Mare'deki Aurul madeninde atık barajında meydana gelen sızıntı sonucu siyanürlü ve ağır metal içeren atıklar Tuna nehrine karışarak 350 km'si boyunca sudaki yaşamı yok etmiştir.

Romanya'da yaşanan bu kazanın ardından Çek Cumhuriyeti Senatosu 9 Ağustos 2000 tarihinde siyanürlü altın teknolojisinin bu ülkede yasaklandığını bildirmiştir (http 7, 2005).

7. SİYANÜRE ALTERNATİF ÇÖZÜCÜ ÇALIŞMALARI

Yüksek altın özütleme verimi, aktif karbon üzerine etkili soğurulması, özütleme kimyası ve mekanizmasının çok iyi biliniyor olması gibi nedenlerle günümüz madenciliğinde özellikle düşük tenörlü ve küçük tane boyutlu altın içeren epitermal cevherlerden altın ve gümüş eldesinde yaygın olarak siyanür kullanılmaktadır (http 1, 2005; Gönen vd., 1997; Tünay ve Kabdaşlı, 1999).

Siyanürle özütleme yönteminin tüm üstünlükleri yanında, çevresel etkileri, zehirleyici özelliği, yüksek pH değerinde çalışma gereği, yavaş özütleme kinetiği ve refrakter altın cevherinde özütleme veriminin düşük olması gibi nedenlerle bilim dünyası, alternatif çözücüler üzerinde araştırmalar yapmaya yönelmiştir (http 1, 2005; Yüce, 1995).

Araştırmalarda siyanürlemeye alternatif olarak; tıyoüre, tıyosülfat, tıyosiyanat, organik nitriller, asit ve halojenlerle (klor, brom ve iyot) özütleme gibi değişik yöntemler geliştirilmeye çalışılmış, ancak endüstriyel boyutlarda uygulanabilirlik henüz sağlanamamıştır (http 5, 2003; Gönen vd., 1997; Yüce, 1995). Altın çözündürme sistemleri Çizelge 7.1 'de verilmiştir.

Araştırılan ve araştırılmakta olan alternatif çözücülerin üstünlükleri yanında sakıncaları da vardır. Söz konusu kimyasal maddeler genellikle düşük maliyetli olmadıkları gibi kendilerine özgü çevre ve sağlık problemleri bulunmaktadır (Logsdon, et al., 2002).

Çizelge 7.1 Altın çözündürme sistemleri (Sayiner, 2000; Örgül, 1999)

Özütleme Reaktifi	Kullanılan Yükseltgen	Çözeltideki Altın Kompleksi	En Uygun pH
Bazik Sistemler			
Siyanür	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH>10
Amonyak-Siyanür	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH>10
Organik nitriller	O ₂	Au[CH(CN) ₂] ₂ ⁻	pH>7
Bazik siyanoform	O ₂	Au[C(CN) ₃] ₂ ³⁻	pH>10
Kalsiyum siyanamid	O ₂	Au(NCN) ₂ ³⁻	pH>10
Nötral Sistemler			
Tiyosülfat	O ₂	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	pH>7
Bromosiyanid	Br, CN	Au(CN) ₂ ⁻	pH=7
Brom	Br ₂	AuBr ₄ ⁻	pH=7
Asidik Sistemler			
Klor	Cl ₂	AuCl ₄ ⁻	pH<2
Demir klorür	Fe ³⁺	AuCl ₄ ⁻	pH<2
Kral suyu	HNO ₃	AuCl ₄ ⁻	pH<2
Tiyosiyanat	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au(SCN) ₄ ⁻	pH<3
Tiyoüre	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au[CS(NH ₂) ₂] ₂ ⁺	pH=1-2

Cevherlerdeki altını özütlemek amacıyla siyanür dışında yaygın olarak araştırmalarda kullanılan çözücülerden bazılarının özellikleri ve uygulamaları aşağıda özetlenmiştir.

7.1. Tiyosülfat

Altın ve gümüşün tiyosülfatlı çözelti içindeki çözünürlüklerinin temel ilkeleri Tyvrin ve Kakovski (1969) tarafından verilmiştir (Yüce, 1995). Flett ve arkadaşları

(1983); gümüş sülfürler üzerinde amonyaklı tiyosülfat sürecinin temel etkilerini araştırmışlardır. Sistemde kıymetli metallerin çözünme oranı, tiyosülfat ve çözünmüş oksijen derişimleri ve sıcaklığa bağlıdır (Yüce, 1995). Nötr tiyosülfat çözeltileri altını yavaşça çözer, hafif bir yükseltgeyici ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır (Kakı, 1995). Cevher bünyesinde bulunan bakırın, hızlandırıcı etkisi ile çözünme oranını artırdığı ifade edilmektedir.

Özellikle karbonatlı cevherler için yüksek performans gösteren tiyosülfatla özütlemeye hızlı özütleme kinetiği, altınla kuvvetli kompleks $[Au(S_2O_3)_2^{3-}]$ yapma özelliği ve çevresel etkilerinin düşük olması sistemin üstünlüklerini oluşturur. Bulamaçta karbon yöntemine uygun olmayan sistemde ayırıcın çözeltiden tekrar kazanımı oldukça zordur ve derişimin çok iyi denetim altında tutulması gerekmektedir (Yüce, 1995).

7.2. Tiyosiyanat

Au(I) ve Au(III); tiyosiyanatla çözeltilerin potansiyel değerlerine bağlı olarak, kararlı kompleks oluşturur. Fe^{3+} iyonları; tepkime hızı nisbeten yavaş olmasına karşın uygun bir yükseltgeyicidir. H_2O_2 'in yükseltgen olarak kullanılması halinde ise tiyosiyanat hızla yükseltgenir. En iyi özütleme için pH değeri 2-3 civarındadır.

Altın çözünürlüğünde; tiyosiyanat ve demir iyonu derişimlerinin artışı ile çözünme verimi yükselmekte, fakat ayraç tüketimleri de artmaktadır. Hızlı özütleme kinetiği, asidik ortamlarda kullanılabilmesi, yüksek Au özütleme hızı ve bulamaçta karbon sürecine uygunluğu gibi üstünlüklerine karşılık; hızlı bozunması, cevher mineralojisine duyarlılığı ve gümüşle çözünmeyen bileşik oluşturması sakıncalarıdır. Bu yöntemle gümüş kazanılamamaktadır. Ayrıca tiyosiyanat tüketimi sıcaklık artışından çok etkilenmektedir (Yüce, 1995; Sayner, 2000).

7.3. Etilen Tiyöüre

Yapılan bir çalışmada (Kakı, 1995), metalik altını çözeltiliye almak için asidik ortamda tepkime verebilecek ve altın ile kompleks bileşikler oluşturabilecek ayıraçlarla denemeler yapılmıştır. Bunlar arasında etilen tiyöüre diğerlerine göre daha yüksek bir çözeltiliye alma verimi sağlamıştır.

Çalışmada kullanılan etilen tiyöürenin yükseltgen $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tarafından harcanmaması, yöntemin en önemli üstünlüğüdür. Bu şekilde, altının çözeltiliye alınması kısa sürede sağlanabilmektedir. Çözeltideki Au(I) kompleks çözeltisinin sodyum metabisülfid ile indirgendikten sonra çöken altının ayrılmasından geriye kalan çözeltideki ayıraçın yeniden kullanılabilmesi mümkündür.

Geliştirilen çözeltiliye alma yöntemi, siyanürleme ve tiyöüre yöntemlerine göre aşağıdaki nedenlerle üstünlük göstermektedir:

- a. Çalışılması zor olan yüksek ya da çok düşük pH değerlerinde çalışma zorunluluğu bulunmamaktadır.
- b. Sürecin herhangi bir basamağında gaz kirletici tehlikesi yoktur.
- c. Ortama sülfat iyonları dışında yabancı anyon sokulmamaktadır.
- d. Ayıraç kaybı minimum düzeydedir. Yükseltgen-ayıraç etkileşimi en azdır.
- e. Oda sıcaklığında yeterli verime ulaşılabilmektedir (Kakı, 1995).

7.4. Halojenler

Siyanüre bir diğer alternatif olan halojenler altını çok hızlı çözmelerine karşın maliyeti çok yüksek olan ayıraçlardır (Tünay ve Kabdaşlı, 1999). Kullanılan halojenler şunlardır:

- **Klor** : Süreç ilk kez 1800 'lü yıllarda, doğrudan siyanürlemeye uygun olmayan ve ince boyutlu altın içeren kükürtlü [% 0,5 'ten daha az kükürt içeren (Kakı, 1995)] cevherlerden, altının kazanılması amacıyla siyanür kademesinden önce kullanılmıştır. Refrakter ve yarı refrakter cevherler için siyanüre alternatif olarak kullanılan klorlama süreci; karbonatlı cevherlerde siyanürleme öncesinde ön yükseltgeme amaçlı olarak geniş şekilde uygulama alanı bulmuştur.

Klorlama sürecinin başlıca üstünlükleri; asidik ortamlarda iyi performans göstermesi, hızlı özütleme kinetiği, yüksek çözme etkisi, bulamaçta karbon yöntemine uygunluğu ve ayıracın geri kazanılabilmesidir. Aşırı tüketim değerleri ve çözündürme mekanizmasının tam olarak açıklanamamış olması sakıncalarını oluşturmaktadır (Yüce, 1995).

- **Brom** : Asidik, nötral ve bazik şartlarda altını çözer, bir katyon (NH_4^+) ve bir yükseltgeyici ilave edildiğinde çözeltiye alma kinetiği daha hızlı olur (Kakı, 1995). Brom ile altın özütlemeye, çözelti içinde bromür-bromit iyonlarının yer aldığı sistemde Au(I) bromür kompleksi (AuBr_4^-), altının klorürlü bileşiğine göre daha kararludur. Asidik koşullarda çözeltide bulunan bromür iyonlarının, altın çözünürlüğünde yükseltgeyici olarak görev yaptığı düşünülmektedir. Ayıracın, tüketim miktarının ve fiyatının yüksek olması sakıncalıdır (Yüce, 1995).

- **İyot** : Çok geniş bir pH aralığında altını çözebilmektedir. Halojenler içinde altının iyodür kompleksi [AuI_4^-], bromürlü ve klorürlü bileşiklerine göre daha kararludur (Yüce, 1995).

7.5. Organik Nitriller

Malonitril ve α -hidroksinitril siyanürden daha az zehirlidir, pahalıdır ve yavaş çözer, bazik ve nötral çözeltilerde görevini yapar. Malonitrilin pH = 7-8 'de siyanürden daha etkili çözücü olduğu belirtilmektedir (Yüce, 1995).

8. TIYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLENMESİ

Siyanüre alternatif olarak kullanılan kimyasal maddeler arasında tiyoüre (TU : NH₂-CS-NH₂) çözeltiye alma kinetiğinin çok daha hızlı olması, daha az zehirli olması ve ortamdaki diğer iyonlardan daha az etkilenmesi gibi nedenlerden dolayı öne çıkmaktadır. Özellikle altın ve gümüş içeren, refrakter ve kükürtlü cevherlerden kıymetli metallerin kazanımında, klasik süreçteki siyanüre alternatif olarak tiyoüre, çeşitli parametreleri ile laboratuvar düzeyinde araştırılmaktadır (Kakı, 1995; Yüce, 1995). Tiyoürenin bazı özellikleri Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Tiyoürenin bazı özellikleri (http 8, 2005)

Kimyasal formül	NH ₂ -CS-NH ₂
Molekül ağırlığı	76,116
Erime noktası (°C)	174-178
Yoğunluğu (g/cm ³)	1,4
Görünüm	Beyaz, parlak kristalli
Çözünürlük (20°C’de)	1-5 g Tu / 100 ml su (ayrıca alkol ve eterde de çözünür)
Buharlaşma (20°C’de)	İhmal edilebilir düzeyde

Tiyoüre bakır mineralleri ile de kolayca tepkimeye girmektedir ve bundan dolayı altın içeren bakır cevherleri için tiyoürenin türevleri araştırılmaktadır. Tiyoürenin demir dışı metaller (Pb, Cu, Zn, As, Sb vb.) ve kavrulmuş ürünlerde kalan elementel kükürte karşı duyarlılığı düşüktür (Kakı, 1995; Yüce, 1995).

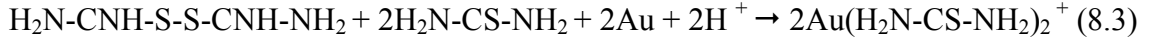
Siyanüre alternatif çözücüler içinde, endüstriyel uygulama şansı en fazla olan tiyoüre ile özütlemenin ilk uygulamaları eski Sovyetler Birliğinde gerçekleştirilmiştir. Yönteme ait ilk teknik bilgiler, Sovyet araştırmacılar Plaksin ve Kozhukova’nın (1941) çalışmalarından öğrenilmektedir (http 1, 2005; Gönen vd., 1997; Yüce, 1995) Araştırmacılar, bu çalışmalarında, özütleme kimyası ve kinetiği hakkında bilgi vermekte, deneysel olarak siyanüre göre daha hızlı özütleme kinetiğine sahip olduğunu

belirtmektedirler (Yüce, 1995). Altının katyonik bileşik yaparak çözüldüğü tiyoüre ile özütlemeye; çözünme hızı, siyanüre göre en az dört kat daha hızlı olmaktadır.

Tiyoüre, güçlü asit ve yükseltgenler ile şiddetle tepkime verir (http 8, 2005). Asidik ortamda uygulanan tiyoüre ile özütlemeye, ortamın pH değerini kontrol eden sülfürik asit ve bir yükseltgeyici kullanılmaktadır. Yüksek özütleme verimleri ve düşük tiyoüre tüketiminin sağlanması için en önemli parametreler, yükseltgen maddenin türü ve derişimi, redoks potansiyeli ve pH değeridir (Kakı, 1995; Yüce, 1995). Burada, yükseltgen olarak kullanılan maddenin tiyoüreyi kısmen parçalaması gibi bir sakınca vardır. Yükseltgenerek bozunmanın SO₂ ilave edilerek en aza indirildiği rapor edilmiştir (Kakı, 1995). Ayrıca tiyoüre ısındığında da yapısı bozularak zehirli azot ve kükürt oksitleri üretebilir (http 8, 2005).

Tiyoürenin siyanüre göre önemli sakıncası, birim fiyatının ve hızlı bozunması nedeniyle tüketiminin yüksek olmasıdır. Önceki yıllarda siyanüre göre üç kat daha pahalı olan tiyoüre birim fiyatının bugünkü seviyesi ile siyanür fiyatına yaklaşıyor olması, sistemin ekonomik analizinde önemli bir üstünlük yaratmaktadır (Kakı, 1995; Yüce, 1995).

Tiyoüre yöntemi asidik ortamda gerçekleştirildiğinden metal oksitler siyanürlemenin aksine çözünerek serbest metaller halinde çözeltilmeye geçmektedir. Diğer taraftan siyanüre göre daha az zehirli olan tiyoürenin, doğrudan temas halinde kanserojen etkili olduğu kesin olmamasına karşın asitli ortamda, yükseltgenerek kanserojen nitrite dönüştüğü belirtilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1999; Yüce, 1995). Kısa süreli maruziyette gözlerde yanma ve kaşıntı yapabilir. Uzun süreli maruziyette ise ciltte kaşıntı, döküntü gibi alerjik etkiler verebilir. Tiroid'e sebep olabilir. Ayrıca kırmızı ve beyaz kan hücrelerinin azalması ve kemik iliğinin zarar görmesine neden olduğundan şüphelenilmektedir (http 9, 2005).

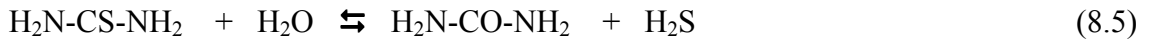


Her iki tepkimenin (8.2 ve 8.3) taraf tarafa toplanması genel özütlenme tepkimesini (8.1) verir.

Organik bir bileşik olan tiyöüre, suda kolay çözünür ve kararlı formunu yükseltgen olmayan asidik ortamlarda koruyabilmektedir. Hava oksijeniyle yavaş, Fe^{3+} ve H_2O_2 gibi kuvvetli yükseltgenlerle daha hızlı bir şekilde ilk yükseltgenme ürünü olan formamidin disülfüre dönüşmektedir. Ancak tersinir bir denge tepkimesi sonucu oluşan ve altın özütlenmesini sağlayan bu bileşik, ortam emk değerindeki artışa paralel olarak tersinmez bir yolla istenmeyen ürünlere (tiyöüre, elementel kükürt ve siyanamid) de dönüşebilir.



Tiyöüre tüketimini artıran ve elementel kükürt oluşumu nedeniyle tepkime yüzeyinde etkisizleştirme (passivation) yaratan bu durumun mümkün olduğunca önlenmesi için ortam pH ve emk değerlerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Tiyöürenin hidroliz yoluyla üreye dönüşmesi sonucunda oluşacak kayıp miktarı, diğer kayıplara oranla ihmal edilebilir düzeyde kalmaktadır (Gönen vd., 1997).



Asidik tiyöürel ortamda altın ve gümüşün çözünürlüğünün kinetiği; döner disk elektrotun kullanıldığı çözündürme deneyleri ile saptanır. Hiskey (1984) ve Groenewald (1976) tarafından yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre tiyöüre içinde altın çözündürme sürecinin “yayınım denetimli” olduğu görülmüştür (Yüce, 1995).

Tiyöüre ile altın ve gümüş özütleme işleminde, çözültide bulunabilecek bakır, arsenik, cıva gibi iyonların, tiyöüre ile bileşik oluşturarak özütleme verimini düşürdüğü, bazı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. Özellikle kalkopiritli cevherlerde, bakırın düşük çözünürlük değerleri ile özütleme verimini fazla etkilemediğini belirten çalışmalar da bulunmaktadır (Yüce, 1995).

8.2. Tiyöüre ile Özütlemeye Önemli Parametreler

Özütleme sisteminde; tiyöüre derişimi, redoks potansiyeli, çözültinin pH değeri, sodyum sülfid ilavesi, sıcaklık ve özütleme süresi önemli parametrelerdir.

- **Tiyöüre Derişimi :** Siyanüremeye alternatif olarak düşünölen tiyöürenin en büyük sakıncası yüksek değerlerde ayıraç tüketimidir. Dünyadaki uygulamalarına bakılarak, özütleme işlemlerinde tüketim miktarları 0,5-1,5 g/L arasında gerçekleşen sodyum siyanüre oranla, tiyöüre tüketim değerleri 5-30 g/L arasında değişmektedir. Tiyöürenin; en çok 2 g/L mertebelerinde kullanılabilmesi halinde siyanüre rakip olabileceği hesaplanmaktadır. Tiyöüre ile özütlemeye ayıraç tüketiminin iyileştirilmesi, en uygun çözüldürme verimleriyle en az ayıraç kullanımının sağlanması, siyanüre alternatif olabilmesi açısından zorunlu olmaktadır.

Yüksek tiyöüre derişimlerinde altın çözünme oranı artmakla birlikte, belirli değerlerin üzerinde ayıracın hızla bozunması ve aşırı tüketim gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Ayıracın etki değerinin taze çözültide daha yüksek olduğu ve süreye bağlı olarak azaldığını gösteren sonuçlara da rastlanmaktadır. Groenewald (1976) bir çalışmada hazırlanan ayıracın soğutulmuş ortamlarda tutulması ile etki değerinin azalması probleminin engellenebileceğini belirtmiştir (Yüce, 1995).

- **Redoks Potansiyeli :** Tiyöüre ile özütlemeye en önemli parametrelerden birisi, yükseltgen maddenin cinsi ve derişiminin (redoks potansiyeli) değişimidir. Tiyöüre ile özütlemeye; yükseltgen olarak sistemde doğal olarak bulunacak formamidin disülfürün

yanı sıra H_2O_2 , sodyum peroksit, çözünmüş oksijen, demir (III) sülfat, ozon, manganedioksit ve potasyum permanganatın kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır. En etkili yükseltgen maddenin Fe^{3+} / Fe^{2+} iyon çiftinin 0,77 V 'luk yükseltgeme potansiyeli ile demir (III) sülfat olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir. Bazı araştırmalarda, H_2O_2 , O_3 gibi yükseltgenlerin kullanılması halinde, tiyoüenin aşırı yükseltgeme sonucu, altın çözünme verimlerinde düşme olduğu ifade edilmektedir.

Altının çözünme tepkimesinde, ortamda demir iyonlarının olması halinde tepkime hızının, tiyoüre ve demir iyon derişimlerine bağlı olduğu ve değişik pH değerlerinde stokiyometrik olarak 1 mol tiyoüenin 1 mol demir iyonu ile tepkimeye girdiği belirtilmektedir (Yüce, 1995).

- **pH Etkisi** : Tiyoürel çözeltilerde, altın çözünürlüğüne ilişkin olarak, çözeltilerin pH değerinin belirli değerlerde kalması gerekir. Özütleme sisteminde tiyoüenin yükseltgeme ürünü formamidin disülfürün bozunmaması için pH değerinin 4,3 altında tutulması gerekmektedir. Ayrıca özütleme ortamında yükseltgen olarak demir (III) sülfat kullanıldığında, pH değerinin 3 'ün üzerine çıkması halinde demir (III) sülfat hidrolize olmaktadır. Tiyoüre ile özütlemelerde, piritli bir malzemedeki altın çözünürlüğünün, ortam pH değeri 2 'den fazla olduğunda azaldığı görülmüştür (Yüce, 1995).

- **Sodyum Sülfid Etkisi** : Çözeltinin redoks potansiyeline bağlı olarak gelişen tiyoüre bozunması, potansiyel artışı ile hızlanmaktadır. Özütleme sırasında tiyoüenin, formamidin disülfüre (FDS) yükseltgenmesi ve tepkimenin geri dönüşsüz yeni ürünlere yükseltgenmesini engelleyici önlem, sistemin redoks potansiyelini denge halinde tutmaktır. Schulze (1984), bu konuda yaptığı araştırmada özütleme sırasında yükseltgenme potansiyelinin denetimi için SO_2 kullanımını önermiştir. Çözeltilerine eklenen Na_2SO_3 , çözeltilerin redoks potansiyelini kararlı halde tutmaktadır. Bu durumda TU / FDS derişiminin 1/1 oranıyla, ideal özütleme koşulunu sağlayacağını göstermiştir. Diğer bir deyişle, tiyoüenin formamidin disülfüre yükseltgenmesi sonrasında, ortaya

çıkabilecek geri dönüşsüz diğer tepkimeleri önlemek üzere, ortam elektrik potansiyelinin stabilize edilmesi gerekmektedir.

Benzer bir çalışmada ise Bilston ve arkadaşları (1984), yüksek tiyoüre derişimlerinde düşük redoks potansiyeli (150 mV) değerlerinin sağlanması gerektiğini, bunu için özütleme ortamında potansiyel dengesinin, SO₂ kullanımı ile en uygun hale geleceğini saptamışlardır (Yüce, 1995).

- **Sıcaklık Etkisi** : Tiyöürenin değişik sıcaklık koşullarında bozunması ile ilgili bilgiler değerlendirildiğinde, tiyoürelî çözeltilerde 22-25 °C 'de en iyi özütleme verimlerinin elde edildiği belirtilmiştir (Yüce, 1995).

- **Özütleme Süresi** : Özütleme süresi ile siyanüre göre önemli bir üstünlüğü olan tiyoüre ile özütlemeye, cevher yapısına bağılı olmakla birlikte, özütleme süresi için 15 dakikadan 8 saate varan değerlerin verildiği birçok araştırma sonucu bulunmaktadır (Yüce, 1995).

8.3. Tiyöüre ile Özütleme Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar

Tiyöüre ile özütleme konusunda yapılmış bazı kuramsal ve deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Sovyet araştırmacılar Plaksin ve Kozhukova (1941), yaptıkları deneysel çalışmalarda; tiyoürenin siyanüre göre, daha hızlı özütleme kinetiği olduğunu bulmuşlardır.

Lodeishchikov ve arkadaşları (1968), 4 g/L TU, 5 g/L H₂SO₄ ve 3 g/L demir sülfat içeren tiyoüre ile özütleme çözeltilinde, 8 saatlik özütleme sonrasında % 92-98 Au kazanma verimine ulaşıldığını göstermiştir.

Greonewald (1976), çeşitli yükseltgeyicilerin bulunduğu asidik ortamda, tiyoüre ile altın çözünürlüğü üzerine yaptığı çalışmaların sonucunda; 0,1 M tiyoüre; 0,1 M H₂SO₄ ve 0,01 M formamidin disülfür bulunan çözeltilde, altının çözünme hızının, klasik siyanür çözeltilisinden en az 5 kat daha hızlı olduğunu bulmuştur.

Chen ve arkadaşları (1980), asitlendirilmiş tiyoüre çözeltilisi içinde, yükseltgeyici olarak Fe³⁺ iyonunun kullanılması ile altının başlangıç çözünme hızının yüksek olduğu ve tepkime hızının yükseltgen maddenin altın yüzeyine yayılımı ile kontrol edildiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada; % 1,0 tiyoüre; % 0,5 H₂SO₄ ve % 0,1 demir iyonu derişimlerinde, çözeltildeki altın ve gümüş çözünürlüğünün; % 0,5 NaCN ve % 0,05 CaO içeren siyanürlü ortama göre 10 kat daha hızlı olduğu belirtilmektedir.

Bodson (1981); 2,5 g/ton Au içeren piritik malzemenin özütlenmesi öncesinde; 700 °C 'de 2 saat ve 400 °C 'de 2 saatlik iki kademeli kavurma işleminden sonra asidik tiyoüre çözeltilisinde, pH = 0,8 ve 60 °C 'lık bulamaç sıcaklığında, 4 saatlik özütleme sonunda, % 99 'luk altın kazanma verimine ulaşıldığını açıklamıştır.

Wen (1982); karbonatlı-killi altın cevherinden flotasyonla elde edilen konsantrelerin 680 °C 'de kavrulması sonrasında, pH = 1,5-2,0 civarında yapılan tiyoüre ile özütleme sonrasında % 95 Au kazanma verimine ulaşılabilceğini göstermiştir.

Yükseltgen olarak ozonun kullanıldığı bir çalışmada, tiyoüre tüketiminin çok yüksek olduğu ve altın çözünme hızının özütleme süresinin uzaması ile azaldığı belirtilmiş, yüksek tiyoüre tüketimi ve düşük çözünme hızının; cevher bünyesinde bulunan kükürdün altın yüzeylerini kaplayarak, tiyoürenin etkisinin azalmasından kaynaklandığına dikkat çekilmiştir (Garba,1984).

Schulze (1984), özütleme çözeltilisine SO₂ ilavesi ile tiyoüre ve tiyoürenin bozunma ürünleri arasındaki redoks potansiyelini kontrol ederek ayıraç verimliliğinin (yüksek etkinlik, düşük tüketim) yükseltilebileceğini göstermiştir.

Bilston ve arkadaşları (1984), 6,1 g/ton Au, 5,2 g/ton Ag içeren oksitli altın cevherleri ile yaptıkları tiyoüre ile özütleme deneylerinde pH, redoks potansiyeli ve tiyoüre derişimlerini kontrol ederek çalışmışlardır. Tiyoüre derişimi ya da redoks potansiyelinin artması ile altın ve gümüş çözünürlüğünün arttığını, ancak aynı zamanda tiyoüre tüketiminin de arttığını belirlemişlerdir.

Bünyesinde altın soğurucu olarak bilinen doğal karbon içeren, dağılmış (dissemine) yapılı ve arsenik içeriği yüksek, altın içeren karbonatlı cevherler üzerinde tiyoüre ile özütleme uygulanmış ve % 80-85 oranındaki altın çözünme verimine karşın, siyanüre göre önemli bir üstünlük elde edilemediği belirlenmiştir (Pyper and Hendrix,1984).

Sülfür konsantreleri ve otoklav özütleme artıklarının asidik tiyoüre çözeltisi içerisinde çözünme davranışlarını inceleyen Hiskey (1984); 0,1 M TU; 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M Fe³⁺ içeren çözelti ile 4 saatlik özütleme sonunda % 83 Au ve % 75 Ag çözünme verimleri elde etmiştir.

Sülfürlü flotasyon konsantrelerinin basınç altında yükseltgenmesi ve özütlenmesi sonrasında, altın içeren artıklar üzerinde, siyanürleme ve tiyoüre ile özütleme yapılan bir çalışmada, her iki özütleme yönteminde eşit altın kazanma verimlerine karşılık, bu verimin tiyoürelili çözeltide daha kısa sürede elde edildiğini belirtilmiştir (Yen and Wyslouzil,1985).

Huyhua ve Gündiler (1986), asidik tiyoüre çözeltisinde altın ve gümüşün çözünme kinetiğini; 0,02-0,06 M tiyoüre ve 0,01-0,09 M H₂SO₄ 'li ortamda, döner disk elektrot kullanarak incelemişlerdir. Ayrıca New Mexico orjinli, düşük tenörlü altın cevheri üzerinde; pH 1,5 'ta, 0,04 M TU ve yükseltgeyici olarak 0,01 M Potasyum perokso-sülfat [KHSO₅] kullanarak gerçekleştirdikleri kolon deneylerinde, % 96 Au ve % 3,4 Ag çözünme verimleri elde ettiklerini açıklamışlardır.

Sandberg ve Huiatt (1986), çinko, kurşun, altın ve gümüş içeren kompleks sülfürlü cevherlerde, kurşun ve çinko kazanımından sonra kalan, gümüş klorür ve altın içeren kurşun klorürlü artıkların tiyoüreli çözelti içinde altın, gümüş çözünürlüğünü incelemiştir.

Deschenes (1988), altın içeren kalkopirit konsantrelerinin asidik tiyoüre ile özütlenmesi ile ilgili çalışmalarında yükseltgen olarak H_2O_2 kullanmış ve çeşitli özütleme değişkenlerinin etkisini araştırmıştır. 40 °C bulamaç sıcaklığı ve pH değeri 2 'nin altında, yaklaşık 5-7 kg/ton tiyoüre tüketimi sonunda, % 95,5 Au ve % 85,4 Ag kazanma verimleri elde etmiş ve H_2O_2 'nin uygun bir yükseltgen yükseltgen olduğunu söylemiştir. Redoks potansiyelinin tiyoüre tüketimi ve altın özütlenmesi için önemli bir faktör olduğunu ve asit ön işlemi ve SO_2 eklenmesinin tiyoüre tüketimini azalttığını belirtmiştir.

Doğrudan siyanürlemeye uygun olmayan manganlı gümüş cevherinden tiyoüre kullanarak % 90 Au ve % 50 Ag çözünme verimlerine ulaşılmış ve bu metallerin özütlenme özelliklerini incelemiştir (Zegarra, et al.,1988).

Altın ve gümüşün tiyoüre ile özütlenmesi öncesinde, kavrulmuş arsenopiritten arseniği uzaklaştırmak için H_2SO_4 özütlenmesi yapılan bir çalışmada yükseltgen olarak hava kullanılmış, 90 dakikalık özütlenme sonrasında altının % 95 'i ve gümüşün ise % 94 'ten fazlasının asidik tiyoüre ile özütlenmeye kazanılabildiğini belirtilmiştir (Moussoulos, et al., 1988).

Aktif karbona asidik tiyoüre çözeltilerinden altının soğurulması ile ilgili çalışmada kazanılan altın miktarının belirlenmesinde, süspansiyon içindeki karbon miktarı, çözelti içindeki altın derişimi, karbonun tanecik boyutu, sıcaklık, pH, soğurma süresi ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir (Schmidt, et al., 1988).

Murthy (1990), kurşun ve çinko sülfür içeren yüzdürme atıklarından doğrudan tiyoüre kullanarak %23 Au ve %45 Ag özütlerken, bakteriyal özütleme ve tiyoüre ile özütlemeyi birlikte kullandığında %92 Au ve %78 Ag özütlemiştir.

Fang ve Muhammed (1992), tiyoürenin altın çözünürlüğü üzerindeki tüm redoks eşitliklerinin ele alındığı bir çalışma ile tiyoürel çözeltilerde altın çözünürlüğünün kinetiğini incelemiştir.

Refrakter tipteki Kütahya-Gümüşköy cevherlerinden yüksek basınç altında ön yükseltgemeyi takip eden tiyoüre ile özütleme sonrasında gümüşün % 98 verimle kazanılabildiği Açma ve arkadaşları (1992, 1993) tarafından gösterilmiştir. Bunun için iki özütleme kademesi önerilmektedir. I. Kademeyi oluşturan ön yükseltgen özütlemeye gümüş, oksijen etkisiyle kompleks kükürlü yapıdan ayrıştırılmakta, II. aşamada ise tiyoüre ile özütleme ile çözeltilere alınmaktadır.

Kayısı çekirdeklerinden hazırlanarak aktif hale getirilmiş odun kömürü üzerine tiyoüre çözeltilerinden altının soğurulma kinetiği araştırılmış ve zaman, sıcaklık, pH, serbest tiyoüre derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir (Dajun, et.al., 1992).

Altın içeren seyreltik tiyoüre çözeltilerinden yüzdürme ile altının ayrılması amacıyla çeşitli yüzey aktif maddeler kullanarak %95 kazanım verimine ulaşılmıştır (Zouboulis, et al.,1993).

Aktif karbona altın ve tiyoürenin soğurulması ile ilgili yapılan çalışma 15- 55 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, altın ve tiyoürenin her ikisinin aktif karbona soğurulmasının Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Bununla birlikte tiyoüre soğurulmasının ısı veren, altın soğurulmasının ise ısı alan türde olduğu belirlenmiştir. Altın soğurulması süreci, aktif karbonun gözenekleri üzerine yayılım denetimlidir. Çalışmada altının soğurulma hızı ile ilgi basit bir deneysel model de geliştirilmiştir (Juarez and Oliveira, 1993).

Bakır anodik çamurlarının işlenmesi sırasında elde edilen ürünlerden Au ve Ag özütlenmesinin olabirliğinin araştırıldığı çalışmada çözeltideki tiyoüre ve demir iyonu derişimleri ve redoks potansiyeli gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. 1 saatlik özütleme süresi sonunda 10 g/L tiyoüre ve 5 g/L demir iyonu derişimlerinde, 500-523 mV redoks potansiyeli aralığında %99,8 altın özütleme verimi elde edilmiştir (Gaspar, et al.,1994).

Bir başka çalışmada Küre kükürtlü bakırlı-pirit cevherine hiçbir ön işlem uygulanmadan doğrudan tiyoüre ile özütleme uygulanarak altın ve gümüş kazanımının sonuçları araştırılmıştır. Özütleme işlemi sırasında özellikle bakırın etkisi incelenmiştir. En uygun tiyoüre ile özütleme koşullarının saptanması için ayıraç derişimi, çözelti emk ve pH değerleri, redoks potansiyelinin denetimi ve özütleme süresi gibi parametreler araştırılmıştır (Yüce, 1995).

Altın-tiyoüre kompleksi için çeşitli tipteki katyon değiştirici reçine ve aktif karbonun yüklenme kapasitesi değerlendirilmiştir. 22°C sıcaklıkta ve 96 saat sonunda en çok yüklenme miktarı, katyon değiştirici reçine için 189-243 kg Au/ton ve aktif karbon için 159-208 kg Au/ton olarak bulunmuştur. Ayrıca çözelti içindeki tiyoüre miktarının belirlenmesinde potasyum iyodat yöntemi, cıva nitrat yöntemine göre daha uygun bulunmuştur (Biney, et al., 1995).

Çelik (1996), %75 'i 38 mikron altına öğütölmüş Ovacık altın cevheri ile yapmış olduğu çalışmasında %20 katı/sıvı oranında, pH=1 'de, 6 g/L tiyoüre, 6 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ ve 0,5 g/L $Na_2S_2O_5$ derişimlerinde, 480 devir/dakika karıştırma hızında, 2,5 saatlik özütleme süresi koşullarında %94,29 Au ve %28,27 Ag özütleme verimi elde etmiştir. Bu koşullarda 16 kg/ton tiyoüre ve 26 kg/ton H_2SO_4 tüketimi gerçekleşmiştir. Ovacık altın cevherinden tiyoüre ile altın özütlemenin teknik olarak mümkün olduğu ancak aşırı reaktif tüketimi nedeniyle ekonomik olmadığı sonucuna varmıştır.

Şentürk (1996), Gümüşköy (Kütahya) cevherinden siyanür ve tiyoüre kullanarak gümüş kazanımı konusunda yapmış olduğu çalışmada, siyanür ile %80 'in altında gümüş özütleme verimi elde etmiş, 200 kg/ton tiyoüre ve 6 kg/ton $Fe_2(SO_4)_3$ kullanarak pH=1,2 'de 24 saatlik özütleme süresi sonunda %79 Ag özütleme verimi elde etmiştir. Tiyoüre içinde gümüşün çözünmesinin daha hızlı olduğunu sonucuna varmıştır.

Miller süreci cürufları doğrudan tiyoüre ve tiyosülfat ile özütleme için oldukça refrakter bulunmuş ve cüruf kalsine edilerek tiyoüre ile özütlendiğinde %84 Au özütlenirken Ag çok az özütlenmiştir. Kavrulmuş cürufun tiyosülfatı takiben tiyoüre ile iki kademeli özütlenmesiyle %98,5 Au ve % 96,8 Ag özütlenmiştir (Murthy, et al., 1996).

Tiyoüre kullanarak süzme özütlemesi ile sülfürlü altın yataklarından altın kazanımı ile ilgili yapılan çalışmada çeşitli değişkenlerin sürece etkisi incelenmiştir. 75 gün süren özütleme işlemi sonunda yükseltgen olarak H_2O_2 kullanıldığında %76, Fe^{3+} kullanıldığında ise %83 altın özütleme verimi elde edilmiştir (Tremblay, et al., 1996).

Gönen ve arkadaşları (1997), 12,5 g /ton altın içeren Gümüşhane-Mastra cevheri ile yapmış oldukları çalışmada -150 mesh (-0,106 mm) tane boyutuna öğütülmüş cevhere tiyoüre kullanarak karıştırmalı özütleme uygulamışlardır. Deneyler sonucunda her ton cevher başına 8,97 kg tiyoüre ve 40,25 kg $Fe_2(SO_4)_3$ tüketimi, 5 saat özütleme süresi ve pH=1,8-2,2 aralığında %75,52 altın özütleme verimi elde etmişlerdir. Bu sonuçları aynı cevherin daha önce yapılmış siyanürleme deneyi sonuçları ile karşılaştırmışlar ve siyanürlemeye göre özütleme süresinin yaklaşık 8 kat azalmasına karşın, reaktif tüketim miktarlarının daha fazla altın kazanma veriminin ise daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır.

Bouchet ve arkadaşları (1998), 5,6 g/ton Au içeren cevherden altını özütlemek için tiyoüre kullanmışlar, asit ön işlemi, özütleme süresi, pH, tiyoüre ve yükseltgeme reaktifi derişimi parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Altın özütleme verimini

artırmak ve tiyoüre tüketimini azaltmak için asitle yıkama ön işlemini tavsiye etmişlerdir. pH=3 'te, yükseltgen olarak demir sülfat kullanarak, 410-450 mV redoks potansiyeli aralığında, 72 saat sonunda, 3,9 kg/ton tiyoüre tüketerek, %89 Au özütleme verimi elde etmişlerdir.

Ubaladini ve arkadaşları (1998), 4 g/ton Au içeren cevherden altın kazanımında tiyoüre ile özütlemenin olabirliğini araştırdıkları çalışmalarında, sıcaklığın, tiyoüre derişiminin, bulamaç yoğunluğunun ve özütleme süresinin etkilerini incelemişlerdir. Altın özütleme çözeltisinden altını aktif karbona soğurarak ayırmışlar, 5 g/kg tiyoüre, 5 g/kg H₂SO₄ ve 0,5 g/kg demir sülfat harcayarak %80 altın özütleme verimi elde etmişlerdir.

Tiyoüre çözeltilerinden altın kazanımı için denenen üç tür mikroorganizma içinde *Spirulina platensis*, düşük pH değerlerinde altın için bağlama kapasitesi ve ilgisi en yüksek mikroorganizma olarak belirlenmiştir (Savvaidis, 1998).

Altın ve onunla birlikte bulunan Ag, Cu, Ni, Fe gibi elementlerin bazik tiyoüre çözeltisi içinde Na₂SO₃ varlığında ve yokluğunda anodik davranışı üzerine elektrokimyasal yöntemler uygulayarak yaptıkları çalışmada Chai ve arkadaşları (1999), Na₂SO₃ ilavesinin bazik tiyoüre çözeltileri içinde altının seçimli çözünmesini ve tiyoürenin kararlılığını artırdığını belirlemişlerdir.

Kuzugüdenli ve Kantar (1999), araştırmalarında siyanüre alternatif olabilecek klor, brom, tiyoüre, tiyosiyanat, malononitril ve tiyosülfat üzerine araştırma yapmışlardır. Kral suyu, selenik asit ve cıva kullanımının siyanürlemeden daha tehlikeli olduğunu; halojenlerin kullanımının ise insan ve çevre açısından daha az zehirli ve daha güvenli olduğunu belirtmişlerdir.

Refrakter flotasyon konsantrelerinden ön biyolojik yükseltgeme sonrasında pH=2 'de H₂SO₄ - tiyoüre sistemine 2,52 g/kg sodyum sülfat tozu eklendiğinde tiyoüre

tüketiminin 12 g/kg'dan 3 g/kg'a ve özütleme süresinin de 6 saatten 1 saate azaldığı görülmüştür (Deng and Liao, 2002).

Yükseltgeyici olarak formamidin disülfür (FDS) kullanarak dönen disk tekniği ile asidik tiyoüre çözeltilerinde altının çözünme kinetiği araştırılmıştır. Çalışma koşullarında altının çözünme hızının yüzey tepkimesi denetimli olduğu ve reaksiyon hızının pH değerinin 1-3 aralığında pH değerinden bağımsız olduğu görülmüştür. Tepkimenin hız ifadesinin $(dC_{Au} / dt) = k [TU].[FDS]^{0.5}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir (Li and Miller, 2002).

Örgül ve Atalay (1999, 2002) tarafından Eskişehir-Kaymaz cevheri (4 g Au/ton cevher) üzerine gerçekleştirilen çalışmada önce altının tiyoüre ile özütlenmesinde tiyoüre ve Fe^{3+} arasındaki tepkime mekanizması, daha sonra ise özütleme süresi, tanecik boyutu, pH, sıcaklık ve katı/sıvı oranı gibi diğer özütleme değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde yaklaşık %80 'i -53 mikrona öğütülen cevher, 16,04 kg/ton tiyoüre kullanarak, pH=1,35 'te 6 saatlik özütleme süresi sonunda % 85,8 altın özütleme verimi elde edilmiştir. Daha ince boyutlu cevher ve daha düşük pH değerli özütleme ortamında yaklaşık %92,5 'lik bir altın kazanımı mümkün olmuştur.

Başlangıçta 1,4 g/ton Au içeren cevher, köpük yüzdürmesi ve fiziksel zenginleştirme işlemlerinden sonra 6,1 g/ton Au içerecek hale getirilmiş, yüzdürme konsantresi tiyoüre ile özütleme işlemine tabii tutulmuş ve bu işlemler sonunda altın özütleme veriminin, doğrudan tiyoüre ile özütlemeye göre oldukça arttığı görülmüştür (Murthy, et al., 2003).

Gönen (2003) tarafından Gümüşhane-Mastra epidermal altın cevheri ile ilgili yapılan çalışmada çeşitli özütleme parametrelerinin etkileri tiyoüre ve siyanür kullanılması durumlarında incelenerek birbiri ile karşılaştırılmıştır. Tiyoüre ile özütlemelerde pH=1,8-2,2 aralığında 5 saat sonunda %75,5 altın özütleme verimi elde

edilirken siyanürlemede $pH \geq 10,5$ 'te 41 saat sonunda %97,5 altın özütleme verimi elde edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2004), asidik tiyoüre çözeltilerinden altının aktif karbon üzerine soğurulmasının denge ve kinetiği üzerine çalışmışlardır. Altın, aktif karbon yüzeyine altın-tiyoüre kompleksi olarak soğurulur. Aktif karbon yüzeyinin altın ile yüklenmesi çeşitli teknikler kullanarak incelenmiştir.

Tanrıverdi ve arkadaşları (2005) tarafından Ovacık altın cevheri ile yapılan çalışmada tiyoüre kullanıldığında çözünme hızının siyanür ve tiyosülfat kullanılması durumundakine göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Ancak siyanürleme ile karşılaştırıldığında tiyoüre ve tiyosülfat tüketim miktarlarının yüksek olması bunları pahalı işlemler yapmaktadır.

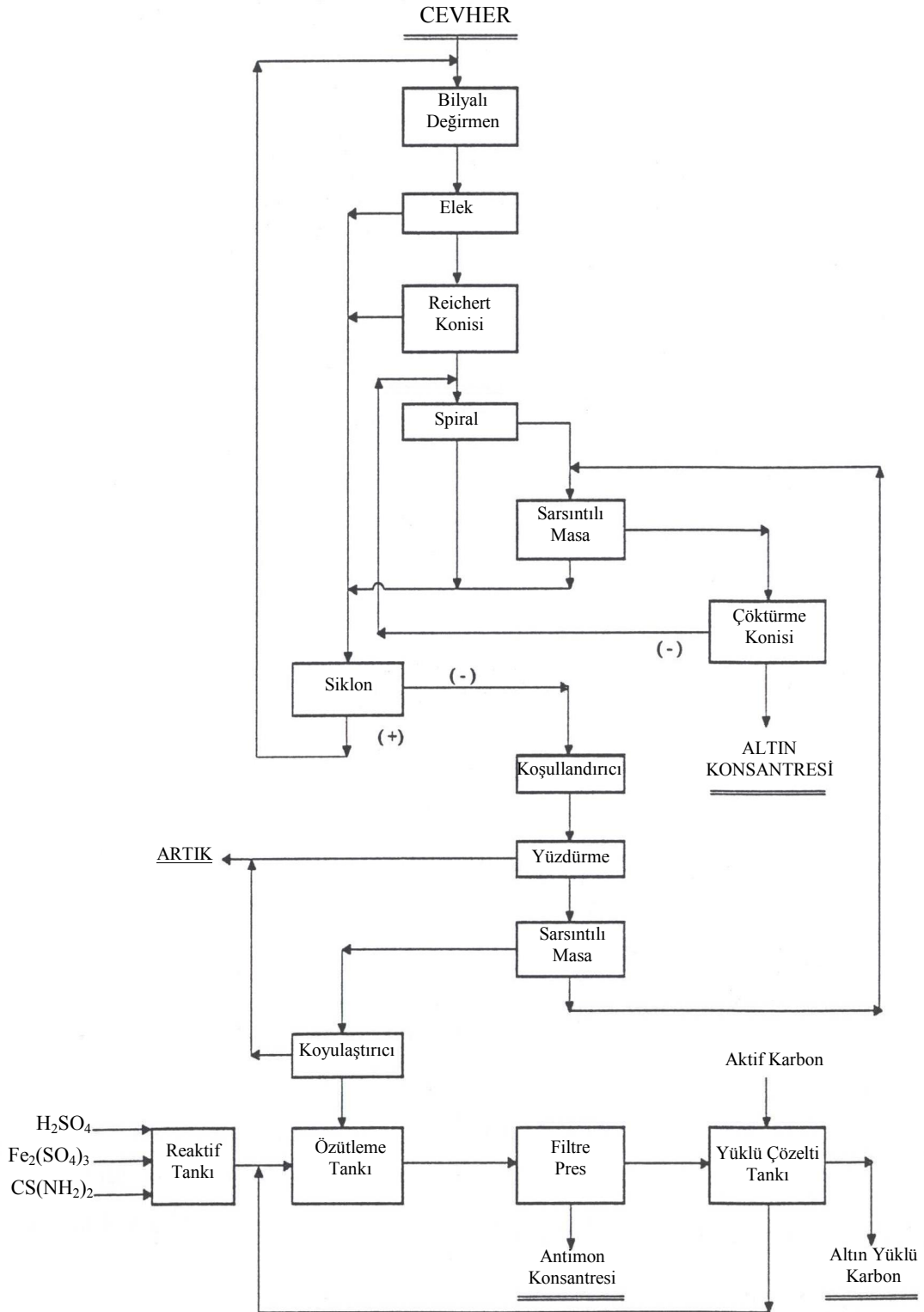
Tiyoüre ile özütleme üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar Ek Açıklamalar - D 'deki çizelgede özetlenmiştir.

8.4. Endüstriyel Ölçekte Bir Tiyoüre ile Özütleme Örneği

Tiyoüre kullanarak özütleme ile tek endüstriyel uygulama örneği 1982 yılında Avustralya'da gerçekleştirilmiştir. New England Antimony Mines-NEAM işletmesi, Hillgrove sahasında küçük ölçekte bir antimon-altın madeni ve zenginleştirme tesisine sahiptir. 1980 'li yıllara kadar antimon konsantresi üreten işletme, bu tarihlerde mevcut tesisine tiyoüre ile özütleme birimleri ekleyerek yaklaşık 2 yıl süreyle gravite-yüzdürme (flotasyon)-tiyoüre ile özütleme devrelerinden oluşan sistemde antimon ve altın konsantreleri kazanmıştır. Tiyoüre ile özütlemenin küçük ölçekte ilk endüstriyel uygulama örneği olan süreç akım şeması Şekil 8.1 'de genel hatlarıyla özetlenmiştir.

Antimon cevheri ortalama 4,5 g Sb/ton ve 9 g Au/ton içermektedir. Tesiste sadece antimon konsantrasi üretimine yönelik yüzdürme uygulaması sürerken, sonradan gravite konsantrasyon birimleri de ilave edilmiştir. Yüzdürme devresinden alınan konsantreler arsenik seviyesini düşürmek ve ince taneli altını kazanmak üzere iki adet sarsıntılı masadan geçirilmektedir. Bu süreç sonunda % 68 Sb içerikli antimon konsantrasi % 95 verimle alınmaktadır.

Yaklaşık 30-40 g Au/ton içeren antimon konsantrisinin izabesi sırasında bu değerlerdeki altın varlığı prim yapmamıştır. Bu nedenle 1981 yılında konsantreden altının kazanılmasına yönelik olarak siyanürleme dahil çeşitli süreç alternatifleri üzerinde araştırmalar yapılmış, en uygun sonuçlar tiyoüre ile özütlemeye elde edilmiştir. Bu verilere dayanılarak 1982 yılında saatte 1 ton kapasiteli bir özütleme sistemi devreye alınmıştır. Tiyoüre ile özütleme 15 dakikadan kısa bir sürede tamamlanmaktadır. Özütleme çözeltisinden 6000-8000 g/ton derişimlerinde altının aktif karbon üzerine soğurularak kazanıldığı bu sistemde %50-80 arasında altın kazanma verimleri, ortalama 2 kg/ton tiyoüre tüketimi ile gerçekleştirilmiştir. Özütleme maliyetinin yüksek olmasından dolayı süreç 1985 yılında değiştirilmiş tekrar NaCN ile özütlemeye dönüştürülmüştür (Yüce, 1995).



Şekil 8.1. Avustralya-NEAM tiyoüre ile özütleme süreci akım şeması (Yüce, 1995).

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 9.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Özellikleri
Tiyöüre (H ₂ NCSNH ₂)	%99(en az), 76,12 g/mol, Merck
Demir (III) sülfat (Fe ₂ (SO ₄) ₃ . xH ₂ O)	%99-100 ; 520 g/mol, Alfa Aesar
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	%95-98 , d:1,84 g/cm ³ , 98,08 g/mol, Merck
EDTA (Titrplex III, C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ . 2H ₂ O)	%99 ; 372,24 g/mol , Merck
Potasyum iyodat (KIO ₃)	%98,8 ; 214 g/mol, Merck
Ortofosforik asit (H ₃ PO ₄)	%85 (en az), d:1,71 g/cm ³ , 98 g/mol, Merck
Salisilik asit (HOC ₆ H ₄ COOH)	138,12 g/mol , Merck
Aktif karbon	Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş, 1-3 mm boyutunda

Çizelge 9.2. Kullanılan cihazlar ve markaları

Kullanılan Cihaz	Markası (Modeli)
Mekanik karıştırıcı	Heidolph (RZR 2051)
Istıcılı manyetik karıştırıcı	IKA (Yellowline MTS Basic)
Masa üstü pH metre	TermoOrion (420A plus)
Terazi	OHAUS
Vakum pompası	KNF (N 840 1.2.FT.18)
Kurutma fırını (etüv)	Binder
Fırın	HERAEUS

9.2. Deneysel Çalışma Numunesi ve Örnek Hazırlama

Deneysel çalışmalar, MTA Genel Müdürlüğünden sağlanan “Gümüşhane-Kaletaş / Doğu Karadeniz Bölgesi (TÜRKİYE)” altın cevheri numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cevher üzerine MTA Araştırma Laboratuvarlarında yapılan daha önceki çalışmalarda (Gönen vd., 1999) cevherin yapısal özelliklerinin doğrudan siyanürlemeye uygun olmadığı, en olumlu sonuçların alındığı koşullarda bile yüksek miktarda siyanür tüketilmesine karşın altın özütleme veriminin düşük düzeyde kaldığı görülmüştür (cevher tane boyutu: -0,045 mm, özütleme süresi: 48 saat, NaCN tüketimi: 6,2 kg/ton cevher, altın özütleme verimi: %66,7). As, S ve Fe gibi siyanürlemede sorun yaratan elementlerin, silisli epitermal cevherlere oranla daha fazla olmasından (Çizelge 9.3) ve çok küçük boyutlarda bulunan altının pirit, arsenopirit gibi diğer mineraller tarafından kenetlenmiş olmasından kaynaklandığı belirtilen bu olumsuzluk, kavurma ön işleminden sonra siyanürleme ile bir miktar giderilerek sodyum siyanür tüketimi 4,63 kg/ton cevher düzeyine azalmış ve altın özütleme verimi yaklaşık %80 'e yükselmiştir. Bu durum, cevherin refrakter karakterli olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir (Oktay vd., 2001). Gümüşhane-Kaletaş cevherinin jeolojisi, jeokimyası ve mineralojisi Çubukçu (1998) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

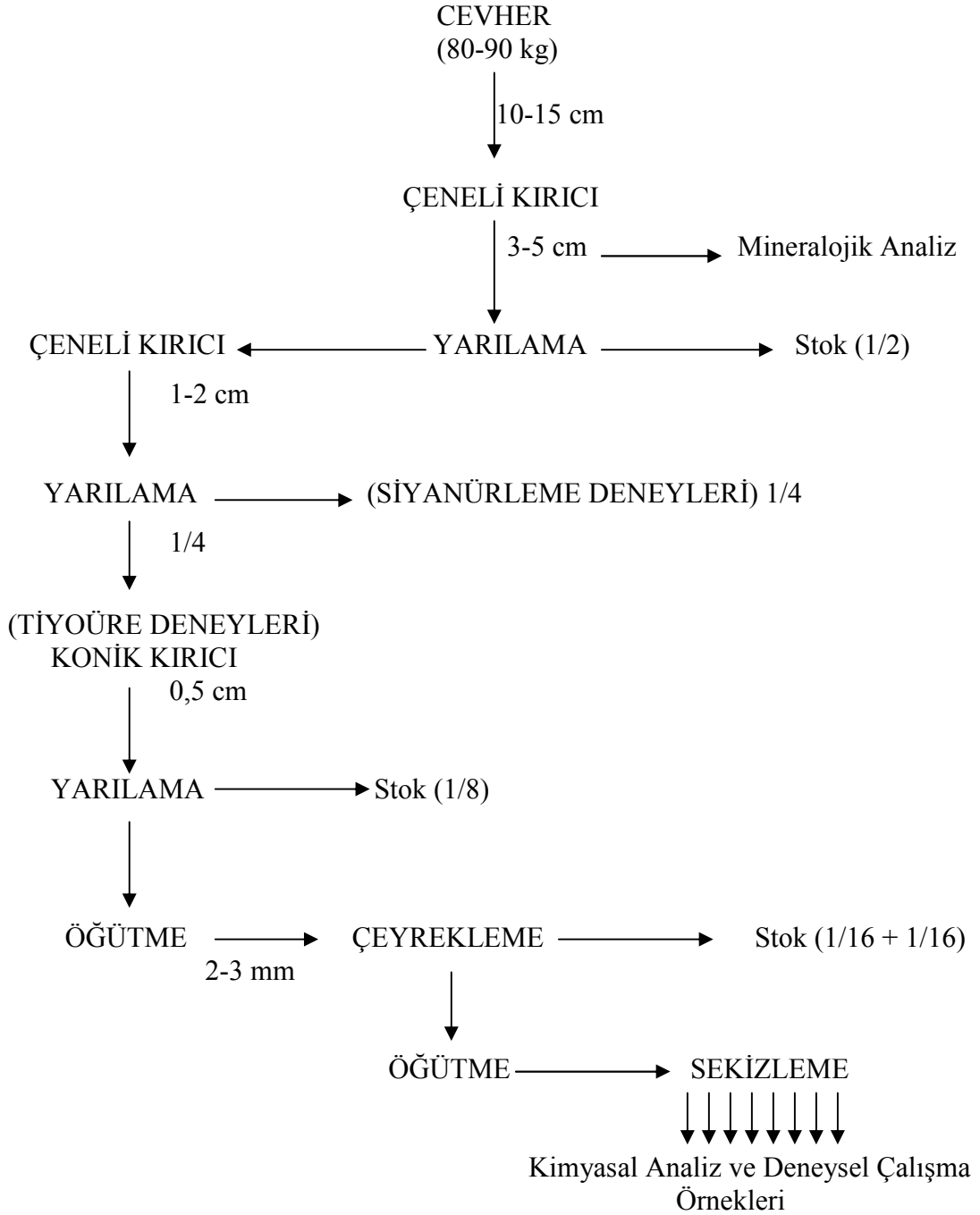
Çizelge 9.3. Deneysel çalışma örneğinin analiz sonuçları (Gönen vd., 1999)

Optik Spektrografik Yarı Kantitatif Analiz	%	Kimyasal Analiz	%
Si	>10	Al ₂ O ₃	4,0
Al	1,5	Fe ₂ O ₃	5,0
Fe	3,0	SiO ₂	82,5
As	>1	Ateş Zayıyatı	3,8
Mg	0,03	As	2,0
Ca	0,04	S	0,3
Ti	0,02		
Mn	0,015		
Cr	0,004	Au	6,8 g/ton
Cu	0,002		
Ni	0,007		

Deneysel çalışma örnekleri, daha önceki yıllarda MTA Genel Müdürlüğü tarafından siyanürleme deneyleri için sahadan alınan 80 - 90 kg kadar orijinal numunenin kırma işlemleri sırasında stok olarak ayrılan 1 - 2 cm iriliğindeki 1/4 'lük fraksiyondan hazırlanmıştır. Şekil 9.1 'deki örnek hazırlama genel akım şemasında da görüldüğü gibi, konik kırıcıdan yaklaşık 0,5 cm tane iriliğinde çıkan 1/8 'lik fraksiyon, önce diskli değirmende 2-3 mm boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra, öğütülen cevherden çeyrekleme ile alınan 2,5 - 3,0 kg 'lık kısım halkalı değirmenden geçirilerek yaş elek analizi sonuçlarına göre ağırlıkça %79,7 'si -0,038 mm düzeyine getirilmiştir (Çizelge 9.4). Öğütme tane boyutu düzeyinin belirlenmesinde, siyanürlemede en yüksek altın özütleme veriminin elde edilebildiği tane büyüklüğü koşullarına (yaklaşık %76,4'ü -0,038 mm) mümkün olduğunca benzerlik sağlanması amaçlanmıştır. Sekizleme cihazında homojen olarak hazırlanan 300-350 g dolayındaki örnekler gerekli durumlarda tekrar yarılama ve çeyrekleme işlemleri uygulanarak daha küçük miktarlardaki deneysel çalışma örnekleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.4. Deneysel çalışma örneğinin yaş elek analizi dağılımı

Elek Aralığı (mm)	Ağırlık (gram)	Ağırlık Dağılımı (%)
+ 0,112	0,18	0,28
- 0,112 + 0,080	2,34	3,65
- 0,080 + 0,053	5,79	9,03
- 0,053 + 0,038	4,71	7,34
- 0,038	51,15	79,7
TOPLAM	64,17	100,00



Şekil 9.1. Deneysel çalışma örneklerinin hazırlanması genel akım şeması.

9.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, bulamaçta karbon (CIP) ve kolonda karbon (CIC) süreçlerine göre altın üretileceği varsayılarak pH, tiyoüre ve yükseltgen madde tüketimi ile özütleme süresinin katı-sıvı özütlemesine etkileri incelenmiştir.

Tiyoüre ile altın kazanımında CIL sürecinin uygulanabilirliğinin araştırıldığı ikinci aşama deneylerinde ise ilk aşamada saptanan en uygun pH ve reaktif tüketim miktarları temel alınmış ve deney başlarında 50 kg/ton cevher esasına göre aktif karbon ilave edilerek aynı süreç aralıklarındaki altın özütleme verimleri saptanmıştır.

Deneysel çalışmaların son aşamasında, cevher 550 °C'de yaklaşık 3 saat fırında kavrulduktan sonra aynı reaktif miktarları temel alınarak bazı CIP ve CIL deneyleri tekrarlanmıştır.

Deneylerde K/S (Katı / Sıvı) oranı 1/2 (g/ml), karıştırma hızı 285 devir/dakika olarak sabit tutulmuş, yükseltgen madde olarak suda kolay çözünen yaklaşık %100 saflıkta $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ bileşiği, pH değerini ayarlamak için yoğunluğu 1,84 g/cm³ olan %95-98 saflıkta H₂SO₄ kullanılmış, reaktif tüketim miktarları [tiyoüre (TU), demir(III) sülfat (DS) ve sülfürik asit (SA)] %100 saf madde esasına göre hesaplanmıştır. Tüm özütleme ve yıkama çözeltileri damıtık su ile hazırlanmıştır.

Tiyoüre çözeltisiyle altın kazanımı için yapılan tüm karıştırmalı özütleme deneyleri; mekanik karıştırıcı kullanılarak cam beherde ve laboratuvar ortamı sıcaklığında (22 ± 3 °C) gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 9.2'de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. Deney düzeneği.

CIP sürecini esas alan tiyoüre ile özütleme deneylerinde, özütleme süresi sonunda bulamaç içine aktif karbon ilave edilmemiş, elde edilen bulamaç Şekil 9.3 'te gösterildiği gibi porselen huni, nuçe erleni ve diyaframlı vakum pompasından oluşan süzme düzeneğinde katı-sıvı faz ayırımına tabii tutulmuş, katı fazlar bir kez de K/S = 1/1,5 (g/ml) oranında damıtık su ile yıkandıktan sonra 105 °C 'de 3 saat kurutulularak katı artık tartılmıştır. Elde edilen katı artık, katı artıktaki kalan altın miktarı tayini için MTA'ya gönderilmiştir.

CIL deneylerinde 1-3 mm tane büyüklüğündeki aktif karbon kullanılmış ve aktif karbon miktarı 50 kg/ton cevher olarak sabit tutulmuştur. Aktif karbonlar, ilave edilmeden önce ve deney sonunda altın yüklü olarak bulamaçtan ayrıldıktan sonra damıtık su ile yıkamış, 50 °C 'de 2 saat kurutulmuş, deney başı ve deney sonu miktarları saptanmıştır. Deney sonlarında yüklü karbonların bulamaçtan ayrılmasında 0,224 mm'lik elekten yararlanılmıştır. Elek altına geçen bulamaç ise Şekil 9.3'teki süzme düzeneğinde katı-sıvı faz ayırımına tabii tutulmuş, katı fazlar bir kez de K/S = 1/1,5 (g/ml) oranında damıtık su ile yıkandıktan sonra 105 °C 'de 3 saat kurutulularak katı artık

tartılmıştır. Elde edilen katı artık ve yüklü aktif karbon altın miktarı tayini için MTA'ya gönderilmiştir.



Şekil 9.3. Süzme düzeneği.

Kavrulmuş cevherde CIP ve CIL deneyleri için gerekli olan cevher örnekleri, 550 °C'deki fırında 3 saat tutularak hazırlanmıştır. Orijinal cevhere uygulanan CIP ve CIL deneyleri sonucunda bulunan en uygun tiyoüre, demir(III) sülfat ve sülfürik asit miktarları aynen ilave edilip aynı sürede özütleme işlemleri yapılmıştır.

Altın özütleme verimleri, CIP ya da CIC sürecine göre altın üretileceği varsayılarak yapılan özütleme deneylerinde katı artıktaki kalan altın miktarına göre (V_1), CIL deneylerinde ise hem katı artıktaki kalan altın miktarına hem de aktif karbon tarafından soğurulan altın miktarına göre (V_2) hesaplanmıştır. Kavrulmuş cevherde altın özütleme verimleri ise sadece katı artıktaki kalan altın miktarına göre, kavrulmuş numune miktarı ve tenörü esas alınarak yapılmıştır.

Artıkta kalan altın miktarına göre altın özütleme verimi (V_1) ;

$$V_1 = \frac{W_c X_c - W_a X_a}{W_c X_c} 100 \quad (9.1)$$

Soğurulan altın miktarına göre altın özütleme verimi (V_2) ;

$$V_2 = \frac{W_{ak(s)} X_{ak}}{W_c X_c} 100 \quad (9.2)$$

Bu eşitliklerde;

W_c = Altın cevheri örnek miktarı (g)

X_c = Altın cevheri tenörü (g Au/ton)

W_a = Katı artık miktarı (g)

X_a = Katı artık altın tenörü (g Au/ton)

$W_{ak(s)}$ = Deney sonu yüklü aktif karbon miktarı (g)

X_{ak} = Yüklü aktif karbon altın tenörü (g Au /ton)

Deneysel çalışmalarda, sıvı ortam pH ve emk değerleri kombine ve ORP (oksidasyon redoks potansiyeli) elektrotlu masa tipi pH metre ile ölçülmüştür. Cevher, katı artık ve aktif karbon altın analizleri kupelasyon (Fire assay + gravimetric analysis) yöntemiyle MTA Genel Müdürlüğü laboratuvarında yaptırılmıştır. Sıvı ortam Fe^{3+} ve tiyoüre analizleri ise sırasıyla EDTA ve KIO_3 titrasyonu ile yapılmıştır. Kupelasyon yöntemi, Fe^{3+} ve tiyoüre analizleri Ek Açıklamalar-E 'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında bulamaçta karbon (CIP) ve kolonda karbon (CIC) süreçlerine göre altın üretileceği varsayılarak, pH, yükseltgen madde ve tiyoüre tüketim miktarları ve özütleme süresinin altın özütleme verimine etkileri incelenmiştir. Bu aşamada saptanan en uygun tüketim miktarları ve pH koşulu, ikinci aşamada CIL deneylerinde uygulanmış ve aynı özütleme süreleri için elde edilen altın özütleme verimleri karşılaştırılmıştır. Son olarak saptanan en uygun süre ve tüketim miktarları; 550 °C 'de 3 saat süreyle kavrulmuş cevhere uygulanarak aynı koşullarda kavurma işleminin etkisi incelenmiştir.

K/S = 1/2 (g/ml) oranında ve laboratuvar sıcaklığında yapılan tüm özütleme deneylerinde bulamaç yoğunluğu 1,1 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Özütleme deneyleri sonunda genellikle açık sarımsı-yeşil renkte ana çözeltiler elde edilmiş ve bu çözeltiler 1 gece (yaklaşık 16 saat) bekletilerek çökme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Özütleme artığı katı fazlar ise etüvde kurutulmadan önce damıtık su ile K/S = 1/1,5 (g/ml) oranında 10 dakika karıştırılarak yıkanmıştır.

10.1. Yükseltgen Madde ve Tiyoüre Tüketiminin Altın Özütlemesine Etkisi

Tiyoüre başlangıç derişimi (TU₀); 4 g/L (0,053 M) ve pH = 2 koşulu sabit tutularak yükseltgen madde [Fe₂(SO₄)₃] başlangıç derişimi (DS₀), 0 ; 6 ; 15 ve 25 g DS/L (0,023 ; 0,058 ; 0,096 M Fe³⁺) olarak değiştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında her iki reaktifin başlangıç derişimine göre tüketilen miktarları kadar yeni ilaveler yapılarak 7 saat sonundaki reaktif tüketimleri ve özütleme verimleri saptanmıştır. Çizelge 10.1. a, b, c ve d 'de verilen deney veri ve sonuçlarında görüldüğü gibi hiç demir (III) sülfat ilave edilmediği durum dışında TU ve DS tüketimleri çok yüksek miktarlarda gerçekleştiğinden daha düşük miktarlarda TU ve DS tüketimleri ile altın özütleme verimlerinin de elde edilebilmesi için 6 g DS/L başlangıç derişimine göre 6

saatte tüketilen reaktif miktarı (1 ton cevher başına 10,8 kg TU ve 130 kg DS) temel alınarak 7 saat süreli bir deney daha yapılmış ve deney sonuçları Çizelge 10.1. e 'de verilmiştir.

Elde edilen deney sonuçlarına göre altın özütleme verimlerinin TU ve DS tüketimine göre değişim eğrileri de çizilmiş ve altın kazanma veriminin 18,99 kg TU/ ton cevher ve 175,5 kg DS/ton cevher tüketim miktarlarında en fazla %67,37 olarak gerçekleştiği, daha yüksek tüketim miktarlarında tekrar azalarak %51,75 'e düştüğü görülmüştür (Şekil 10.1 ve 10.2). Bu olumsuzluk, demir (III) sülfat artışına bağlı olarak ortam emk 'nin aşırı yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek emk değerlerinde tiyoüre yükseltgenme basamağı yeterince kontrol altında tutulmadığından istenmeyen yükseltgenme tepkimeleri de gerçekleşebilmektedir (Bayraktar, 1995; Gönen vd., 1997).

Çizelge 10.1. TU ve DS tüketim miktarlarının altın özütlemesine etkisi

a. TU_0 : 4 g/L (0,053 M) DS_0 : 0

Örnek miktarı : 130,9 g Renk : Açık yeşil Bekletme : Çökeltme yok

Ana çözelti : 270 ml Katı artık miktarı : 124,75 g Katı artıktaki Au : 6,8 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son/Baş (+mV)	Derişim (g/L)	İlave Edilen Madde Miktarı		Toplam Tüketim (kg/ton cevher)		Altın Özütleme Verimi (%)
			TU	TU (g)	SA (ml)	TU	SA	
0	2,00	162,5	4,00	-	0,58	-	8,1	
0,5	3,14-1,86	133 - 170	-	-	0,58	-	16,2	
1,5	2,90-1,85	148 - 172	3,19	0,21	0,58	1,60	24,3	
3,0	2,50-1,97	156 - 172	4,20	-	0,38	-	29,6	
5,0	2,31-1,89	161 - 168	4,20	-	0,34	-	34,4	
7,0	2,18	168	3,76	0,11	-	2,44	-	4,69

Çizelge 10.1. (devam ediyor.)

b. TU_0 : 4 g/L (0,053 M) DS_0 : 6 g/L (0,023 M Fe^{3+})

Örnek miktarı : 349,47 g Renk : Açık yeşil Bekletme : Çökeltme yok
 Ana çözelti : 720 ml Katı artık miktarı : 334,44 g Katı artıktaki Au : 2,4 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son/Baş (+mV)	Derişim (g/L)		İlave Edilen Madde Miktarı			Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütl. Verimi (%)
			TU	DS	TU (g)	DS (g)	SA (ml)	TU	DS	SA	
0	2,00	208	4,00	6,00	-	-	0,81	-	-	4,26	
1	3,57-2,00	110-211	3,42	0,33	0,41	3,97	1,25	1,2	11,4	10,78	
2	2,77-1,96	160-212	2,28	0,26	1,20	4,00	1,05	4,6	22,8	16,08	
3	2,44-2,02	170-213	5,90	0,23	-	4,06	0,53	-	34,4	18,80	
4	2,25-1,95	180-254	5,40	0,16	-	10,00	-	-	63,0	-	
5	2,15-1,71	212-367	5,01	0,16	-	20,00	-	-	120,2	-	
6	1,79-1,84	295-266	0,91	1,11	2,16	3,42	-	10,8	130,0	-	
7	1,93	253	1,82	0,52	1,53	3,83	-	15,2	140,9	-	66,22

c. TU_0 : 4 g/L (0,053 M) DS_0 : 15 g/L (0,058 M Fe^{3+})

Örnek miktarı : 253,33 g Renk : Açık yeşil Bekletme : Çökeltme yok
 Ana çözelti : 600 ml Katı artık miktarı: 244,41 g Katı artıktaki Au : 2,3 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son/Baş (+mV)	Derişim (g/L)		İlave Edilen Madde Miktarı			Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütl. Verimi (%)
			TU	DS	TU (g)	DS (g)	SA (ml)	TU	DS	SA	
0	2,70-2,00	305	4,00	15,0	-	-	0,48	-	-	3,48	
0,5	3,37-2,01	94-257	3,65	0,16	0,17	7,59	0,91	0,67	29,96	10,11	
1,5	2,87-1,99	173-266	3,93	0,13	0,03	7,59	0,3	0,78	59,92	12,20	
2,5	2,39-1,97	212-298	3,30	0,13	0,35	7,59	-	2,17	89,88	-	
4,0	2,30-2,01	246-306	1,82	0,26	1,09	7,3	-	6,47	118,7	-	
6,0	2,17-1,90	276-323	1,03	0,45	1,5	7,1	-	12,39	146,7	-	
7,0	1,97	300	0,68	0,72	1,67	7,23	-	18,99	175,5	-	

Çizelge 10.1. (devam ediyor.)

d. TU₀ : 4 g/L (0,053 M) DS₀ : 25 g/L (0,096 M Fe³⁺)

Örnek miktarı : 203,46 g Renk : Koyu sarımsı yeşil Bekletme : Çökelme yok

Ana çözelti : 440 ml Katı artık miktarı : 196,34 g Katı artıktaki Au : 3,4 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	Derişim (g/L)		İlave Edilen Madde Miktarı			Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Au Özütl. Verimi (%)
			TU	DS	TU (g)	DS (g)	SA (ml)	TU	DS	SA	
0	2,15-1,98	388	4,00	25	-	-	0,29	-	-	2,6	
0,5	3,08-1,97	194-364	3,31	0,13	0,28	10	0,24	1,4	49,1	4,8	
1,5	2,63-1,97	229-368	2,57	0,13	0,59	10	-	4,3	98,3	-	
3,0	2,21-1,84	318-384	1,08	1,24	1,19	9,67	-	10,1	145,8	-	
5,0	1,90-1,80	357-362	0,23	9,04	1,53	6,49	-	17,6	177,7	-	
7,0	1,81	338	0,23	5,85	1,53	7,79	-	25,2	216,0	-	

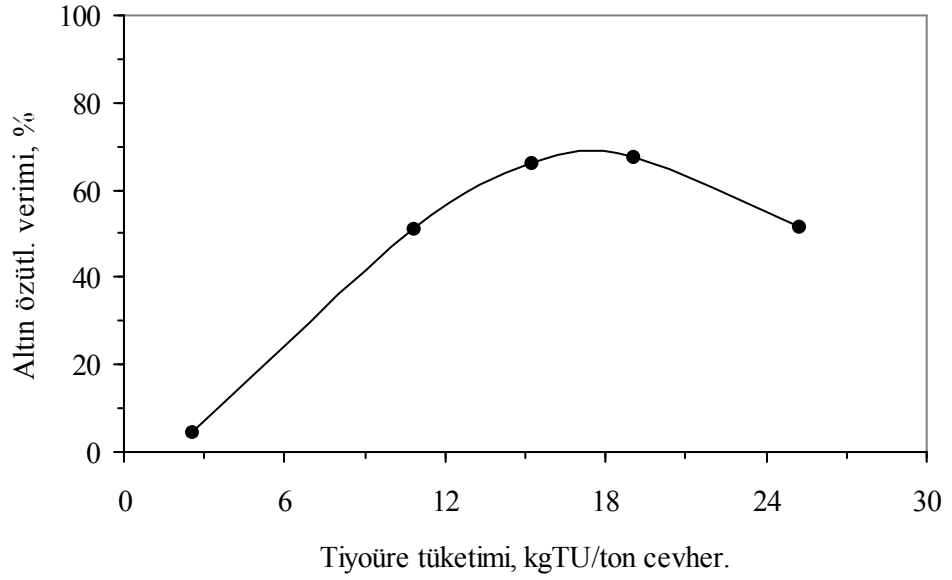
e. TU₀ : 10,8 kg/ton cevher DS₀ : 130,0 kg/ton cevher

Örnek miktarı : 66,35 g Renk : Açık sarımsı yeşil Bekletme : Çökelme yok

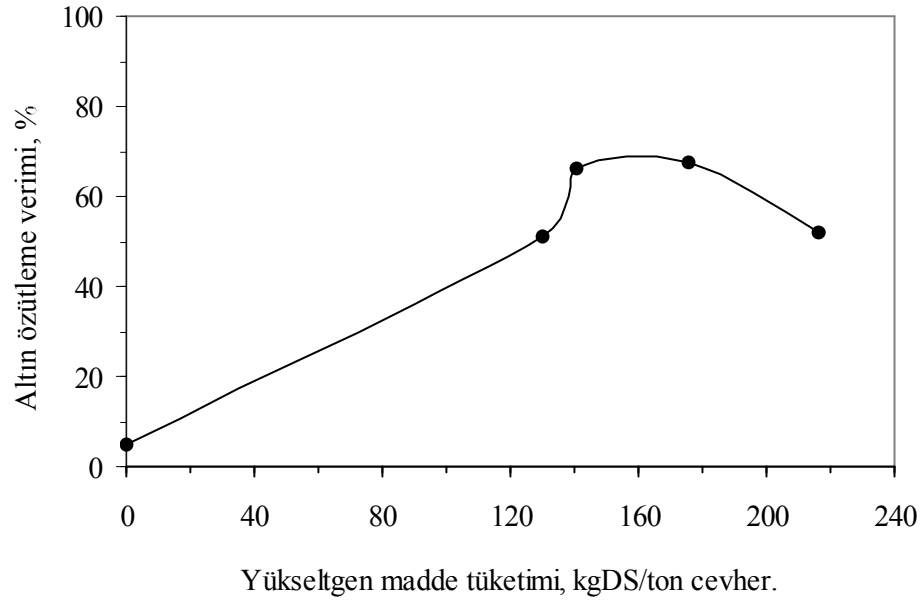
Ana çözelti : 200 ml Katı artık miktarı : 62,83 g Katı artıktaki Au : 3,5g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son/Baş (+mV)	İlave Edilen SA (ml)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Toplam tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütl. Verimi (%)
				TU	DS	SA	TU	DS	
0	2,35-1,99	418-409	0,5	-	-	13,3	-	-	
0,5	2,15-2,00	358-359	0,2	-	-	18,6	-	-	
1,0	2,13-1,99	330-335	0,15	-	-	22,5	-	-	
2,0	2,15-2,00	291-298	0,15	-	-	26,4	-	-	
3,0	2,13-1,98	289-297	0,15	-	-	30,3	-	-	
4,0	2,00	294	-	-	-	-	-	-	
5,0	2,03	295	-	-	-	-	-	-	
6,0	1,99	295	-	-	-	-	-	-	
7,0	2,07	296	-	0,17	0,81	30,3	10,23	127,5	

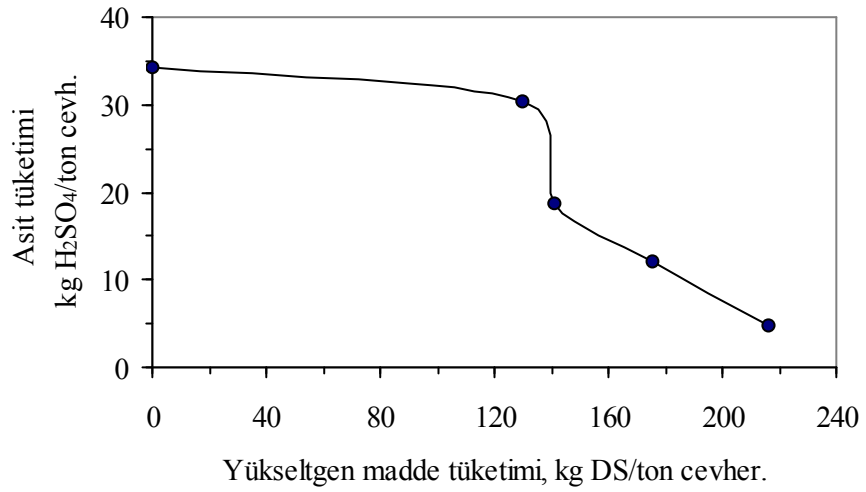
Tüm özütleme deneyleri süresince pH değerinin yaklaşık 2 düzeyinde tutulabilmesi için gerekli toplam sülfürik asit (SA) miktarları da DS tüketimlerinde olduğu gibi belirli zaman aralıklarında ilave edilen asit miktarları toplanarak elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre (Çizelge 10.1. a , d ve Şekil 10.3); en düşük DS₀ derişiminde en fazla asit (34,4 kg H₂SO₄ / ton cevher), en yüksek DS₀ derişimin de en az asit (4,8 kg H₂SO₄ / ton cevher) tüketilmiştir. Demir (III) sülfat artışına bağlı olarak SA tüketimindeki bu azalma, demir (III) sülfatın sulu ortamda asidik etki göstermesiyle açıklanabilir.



Şekil 10.1. Altın özütleme veriminin TU tüketimine göre değişimi.



Şekil 10.2. Altın özütleme veriminin yükseltgen madde miktarına göre değişimi.



Şekil 10.3. Asit tüketiminin yükseltgen madde tüketimine göre değişimi.

Altın kazanımında pH ve karıştırma süresinin etkilerinin incelenmesi deneylerine başlamadan önce, CIP ve CIC süreçlerine uygun özütleme deneylerine benzer koşullar uygulanarak yalnız en yüksek DS₀ başlangıç derişimi (25 g DS/L) için 50 kg aktif karbon (AK)/ton cevher esasına göre CIL ön deneyi yapılmış ve CIL sürecinin özütleme verimine etkisi incelenmiştir. Katı artıktaki kalan altın miktarına göre hesaplanan altın kazanma veriminin yaklaşık %18 'lik artışla %51,75 'ten %69,1 'e yükseldiği saptanmıştır (Çizelge 10.2). Ancak, bu koşullarda (TU₀ : 4,0 g/L, DS₀ : 25 g/L) her iki süreçte de (CIP ve CIL) TU ve DS tüketimleri çok yüksek miktarlarda gerçekleştiğinden pH etkisinin incelenmesi deneylerinde en uygun koşul olarak %66,22 altın özütleme veriminin elde edildiği 15,2 kg TU/ton cevher ve 140,9 kg DS/ton cevher tüketim miktarları temel alınmıştır.

Çizelge 10.2. CIL ön deneyi veri ve sonuçları

TU₀ : 4,0 g/L DS₀ : 25 g/L AK₀: 50 g/ton cevher (10,1 g)
 Örnek miktarı : 201,7g Renk : Sarımsı yeşil Bekletme : Çökelme yok
 Artık çözelti : 630 ml Katı artık miktarı : 192,68 g Katı Artıkta Au : 2,2 g/ton
 Au yüklü AK miktarı : 10,25 g

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	Derişim (g/L)		İlave Edilen Madde Miktarı			Toplam Tüketim (kg/ton)			Altın Özütleme Verimi (%)
			TU	DS	TU (g)	DS (g)	SA (ml)	TU	DS	SA	
0	2,51-1,92	232	4,00	25	-	-	0,86	-	-	7,9	
0,5	2,96-1,99	157-279	2,39	0,13	0,65	10	-	3,2	49,6	-	
1,5	2,52-1,88	217-350	2,62	0,13	0,56	10	-	6,0	99,2	-	
3,0	2,29-1,80	266-371	1,48	0,33	1,02	9,95	-	11,1	148,5	-	
5,0	1,97-1,77	331-375	0,57	2,41	1,38	9,12	-	17,9	193,7	-	
7,0	1,90	339	0,23	5,40	1,52	7,91	-	25,4	232,9	-	69,10

10.2. pH Etkisi ve Asit Tüketimi

Tiyoüre, yüksek pH değerlerinde kolaylıkla bozunabildiğinden ve yükseltgen madde olarak kullanılan Fe^{3+} , pH > 3-3,5 'tan itibaren hidroliz yoluyla $Fe(OH)_3$ halinde çökebileceğinden dolayı, özütleme pH değerinin altın özütlemesine etkisi, pH = 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ve 2,5 aralıklarında incelenmiştir (Smith and Mudder, 1991; Li and Miller,2002). Gerekli TU ve DS miktarı, 15,2 kg TU/ton cevher ve 140,9 kg DS/ton cevher tüketimine göre hesaplanarak deney başlangıçlarında özütleme ortamına ilave edilmiş ve 7. saat sonunda sıvı faz TU ve Fe^{3+} analizleri yapılarak gerçekleşen tüketim miktarları hesaplanmıştır. Toplam asit tüketimi ise daha önceki deneylerde olduğu gibi belirli zaman aralıklarında pH ayarlaması için ilave edilen miktarlar eklemeli olarak toplanarak elde edilmiştir.

Çizelge 10.3. a, b, c ve d 'deki deney sonuçları ile altın özütleme verimi ve asit tüketim miktarının pH değerine göre değişim grafiklerinde görüldüğü gibi (Şekil 10.4 ve Şekil 10.5), en yüksek özütleme verimi (%65,45); 46,2 kg SA/ton cevher tüketimi ile pH = 1,5 'ta gerçekleşmiştir. Altın özütlemesi, pH = 1,5 'tan itibaren tekrar azalarak pH = 1 için %47,69 'a düşmüştür. pH = 1 'de altın özütleme verimi azalmasına karşın asit tüketiminin aşırı derecede artması, cevherde bulunan altın dışındaki diğer metallerin de kuvvetli asidik ortamda sülfürik asit ile tepkimeye girerek asit tüketimine neden olabileceklerini göstermektedir.

Çizelge 10.3. Altın özütlemesinde pH etkisinin incelenmesi

(TU : 15,2 kg/ton cevher , DS : 140,9 kg/ton cevher)

a. pH = 1,0

Örnek miktarı : 68,84 g Renk : Açık yeşil Bekletme : Çökeltme yok
Ana çözelti : 207 ml Katı artık miktarı : 64,44 g Katı artıktaki Au : 3,8 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	İlave Edilen SA Miktarı (ml)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütleme Verimi (%)	
				TU	DS	SA	TU	DS		
0	2,22-1,00	410-352	3,75	-	-	96,2	-	-		
0,5	1,05-1,00	333-335	0,55	-	-	14,2	-	-		
1,0	1,00-1,00	344-344	-	-	-	-	-	-		
2,0	1,03-1,03	341-341	-	-	-	-	-	-		
3,0	1,04-1,04	339-339	-	-	-	-	-	-		
4,0	1,02	353	-	-	-	-	-	-		
5,0	1,03	343	-	-	-	-	-	-		
6,0	1,04	339	-	-	-	-	-	-		
7,0	1,05	344	-	0,11	0,49	110,4	14,96	139,4		47,69

b. pH = 1,5

Örnek miktarı : 65,16 g Renk: Açık yeşil Bekletme : Çökeltme yok
Ana çözelti : 165 ml Katı artık miktarı : 61,24 g Katı artıktaki Au : 2,5 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	İlave Edilen SA Miktarı (ml)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütleme Verimi (%)	
				TU	DS	SA	TU	DS		
0	2,15-1,51	407-388	0,85	-	-	23,1	-	-		
0,5	1,82-1,51	275-272	0,55	-	-	38,1	-	-		
1,0	1,60-1,51	280-281	0,15	-	-	42,1	-	-		
2,0	1,55-1,51	283-287	0,10	-	-	44,8	-	-		
3,0	1,51	296	-	-	-	44,8	-	-		
4,0	1,52	295	-	-	-	44,8	-	-		
5,0	1,53	292	-	-	-	44,8	-	-		
6,0	1,55-1,52	293-297	0,05	-	-	46,2	-	-		
7,0	1,58	296	-	0,29	0,52	46,2	14,46	139,6		65,45

Çizelge 10.3 (devam ediyor)

c. pH = 2,0

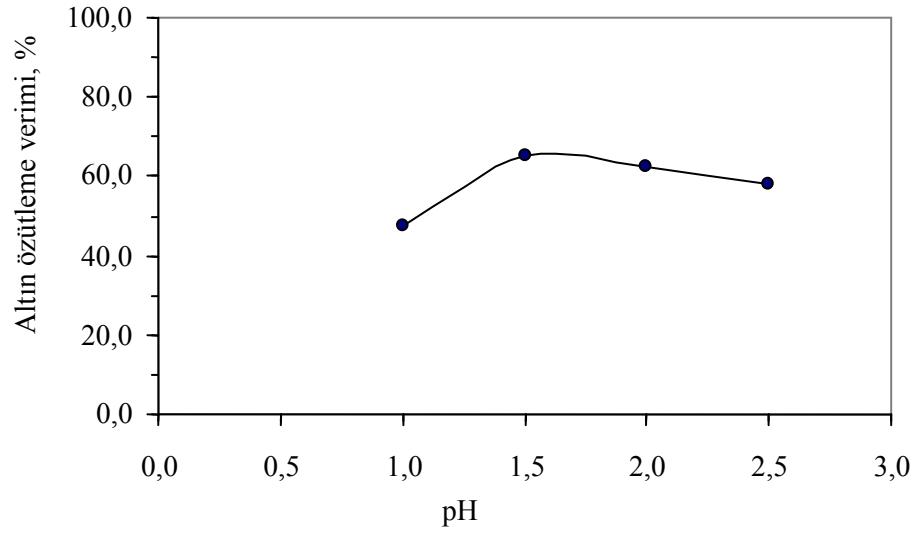
Örnek miktarı : 66,88 g Renk : Açık sarı-yeşil Bekletme : Çökeltme yok
Ana çözelti : 189 ml Katı artık miktarı : 62,94 g Katı artıktaki Au : 2,7 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	İlave Edilen SA Miktarı (ml)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Toplam Tüketim (kg/ton cevher)			Altın Özütleme Verimi (%)
				TU	DS	SA	TU	DS	
0	2,32-2,00	399	0,30	-	-	7,9	-	-	
0,5	2,18-1,96	335	0,15	-	-	11,9	-	-	
1,0	2,18-1,97	272-269	0,15	-	-	15,9	-	-	
2,0	2,15-1,98	265-267	0,10	-	-	18,5	-	-	
3,0	2,05-1,99	267-269	0,05	-	-	19,8	-	-	
4,0	2,04-1,95	271-272	0,05	-	-	21,1	-	-	
5,0	2,00-2,00	275-275	-	-	-	21,1	-	-	
6,0	2,02-1,98	275-276	0,025	-	-	21,8	-	-	
7,0	2,01-2,01	274	-	0,68	0,55	21,8	13,3	139,3	

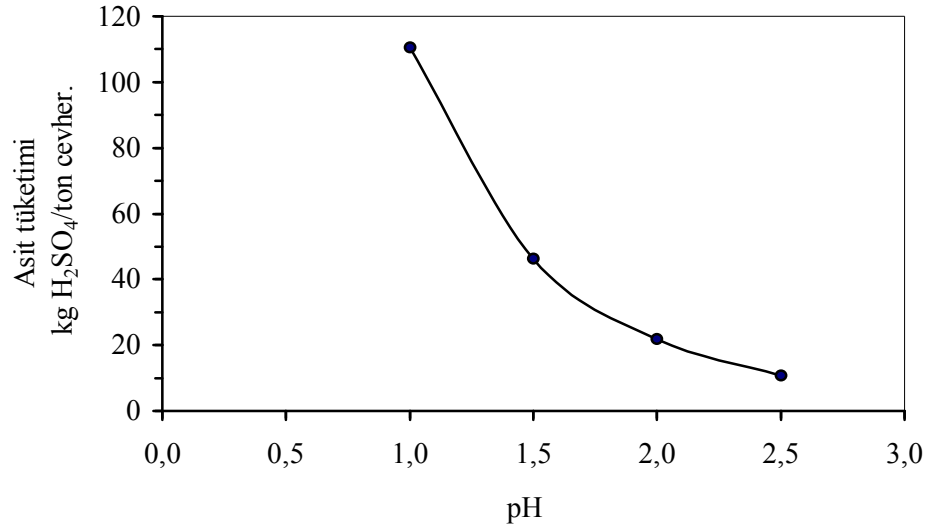
d. pH = 2,5

Örnek miktarı : 65,79 g Renk: Açık sarı-yeşil Bekletme: Çökeltme var (açık sarı)
Ana çözelti : 218 ml Katı artık miktarı : 62,71 g Katı artıktaki Au : 3,0 g/ton

Süre (saat)	pH Son-Baş	emk Son-Baş (+mV)	İlave Edilen SA Miktarı (ml)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Toplam Tüketim (kg / ton cevher)			Altın Özütleme Verimi (%)
				TU	DS	SA	TU	DS	
0	2,37	417	-	-	-	-	-	-	
0,5	2,66-2,45	360-360	0,075	-	-	-	-	-	
1,0	2,62-2,48	333-334	0,05	-	-	-	-	-	
2,0	2,68-2,50	295-300	0,05	-	-	-	-	-	
3,0	2,69-2,49	272-276	0,05	-	-	-	-	-	
4,0	2,68-2,43	259-262	0,1	-	-	-	-	-	
5,0	2,66-2,47	253-255	0,05	-	-	-	-	-	
6,0	2,56-2,49	253-255	0,025	-	-	-	-	-	
7,0	2,53	254	-	1,2	0,26	10,7	11,2	140,0	



Şekil 10.4. Altın özütleme veriminin pH değerine göre değişimi.



Şekil 10.5. Asit tüketiminin pH değerine göre değişimi

İlave edilen DS miktarları tüm pH değerinde yaklaşık olarak tamamen tüketilmiş, TU tüketimleri ise yüksek pH değerlerinde bir miktar azalmıştır. pH = 2,5 'ta yapılan özütleme deneyinin ana çözeltisi 1 gece (yaklaşık 16 saat) bekletildiğinde açık sarı renkli çökelek oluşumu gözlenmiştir. Yalnız pH 2,5 'ta gözle görülebilir oranda oluşan bu çökeltme, TU 'nin yüksek pH değerlerinde ortam potansiyelinin de etkisiyle daha kolay bozunarak elementel kükürt oluşumuna kadar yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır.

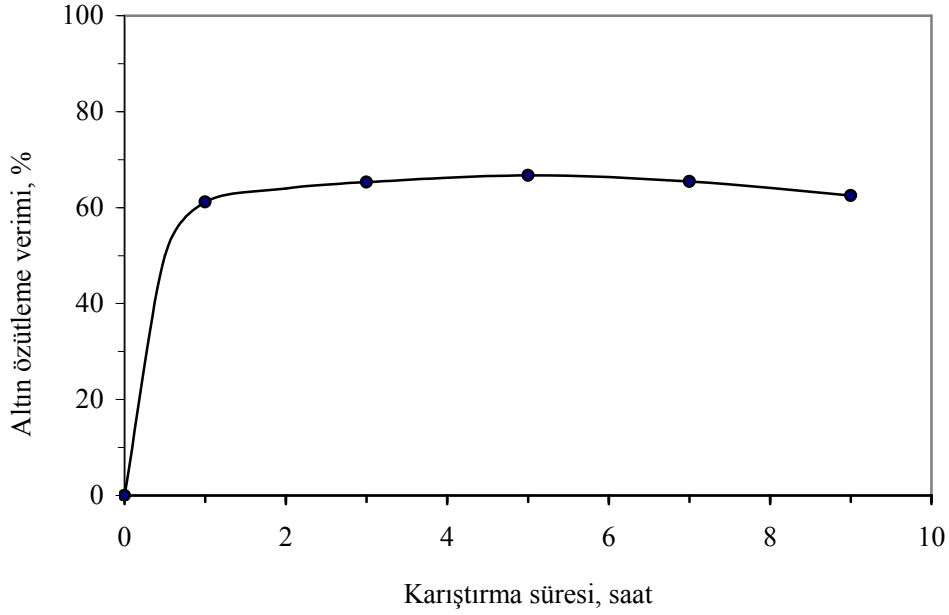
10.3. Özütleme Süresinin Etkisi

TU₀ = 15,2 kg/ton cevher, DS₀ = 140,9 kg/ton cevher ve pH =1,5 (SA₀ = 46,2 kg H₂SO₄/ton cevher) koşulları temel alınarak CIP sürecine göre yapılacak altın kazanımında özütleme süresinin altın özütleme verimine etkisi incelenmiş ve deney sonuçlarına göre; altın özütlemesinin süre artışına bağlı olarak 5-6 saate kadar arttığı, 5. saat sonunda en fazla %66,73 'e yükseldikten sonra tekrar azalarak 9. saat sonunda %62,45 'e düştüğü saptanmıştır (Çizelge 10.4 ve Şekil 10.6).

Çizelge 10.4. Özütleme süresinin altın özütleme verimine etkisinin incelenmesi

TU₀ : 15,2 kg/ton cevher DS₀ : 140,9 kg/ton cevher SA₀ : 46,2 kg/ton cevher

Süre (saat)	Örn. Mikt. (g)	Pulp		Ana Çözelti (ml)	Derişim (g/L)		Tüketim (kg/ton cevher)		Katı Artık		Altın Özü. Verimi (%)
		pH Baş-Son	emk (+mV) Baş-Son		TU	DS	TU	DS	Mikt. (g)	Au (g/ton)	
1	70,32	1,33-1,62	360-268	183	0,91	0,13	12,9	140,6	66,12	2,8	61,28
3	65,30	1,47-2,07	375-244	160	0,51	0,20	13,9	140,4	61,66	2,5	65,28
5	63,98	1,56-1,76	366-275	168	0,57	0,26	13,7	140,2	60,31	2,4	66,73
7	65,16	1,51-1,58	388-296	165	0,29	0,52	14,5	139,6	61,24	2,5	65,45
9	63,51	1,55-1,88	346-286	216	0,17	0,42	14,6	139,4	60,06	2,7	62,45



Şekil 10.6. Altın özütleme veriminin özütleme süresine göre değişimi.

En uygun koşullarda (15,2 kg TU/ton cevher; 140,9 kg DS/ton cevher tüketimleri ve $\text{pH} = 1,5$; özütleme süresi = 5 saat) elde edilebilecek en fazla %67 dolayındaki özütleme verimi, CIP ya da CIC esasına göre altın kazanımı için daha sonra yapılacak aktif karbona yüzey soğurma, geri soğurma ve elektroliz gibi süreç aşamalarındaki verimlilik oranları da dikkate alındığında teknolojik açıdan oldukça yetersiz kalacaktır.

10.4. CIL Sürecinde Özütleme Süresinin Altın Özütlemesine Etkisi

Katı fazdaki altının, önce sıvı faza özütlelenmesi daha sonra da CIP ya da CIC süreçleri uygulanarak sıvı fazdan aktif karbona soğurulması esasına göre yapılan özütleme deneylerinde saptanan en uygun koşullar ($\text{pH} = 1,5$ ve bir ton cevher için; 15,2 kg TU; 140,9 kg DS ve 46,2 kg SA tüketimi) baz alınarak aynı süreç aralıkları için özütleme süresinin CIL sürecine etkisi incelenmiştir. Aktif karbon, deney

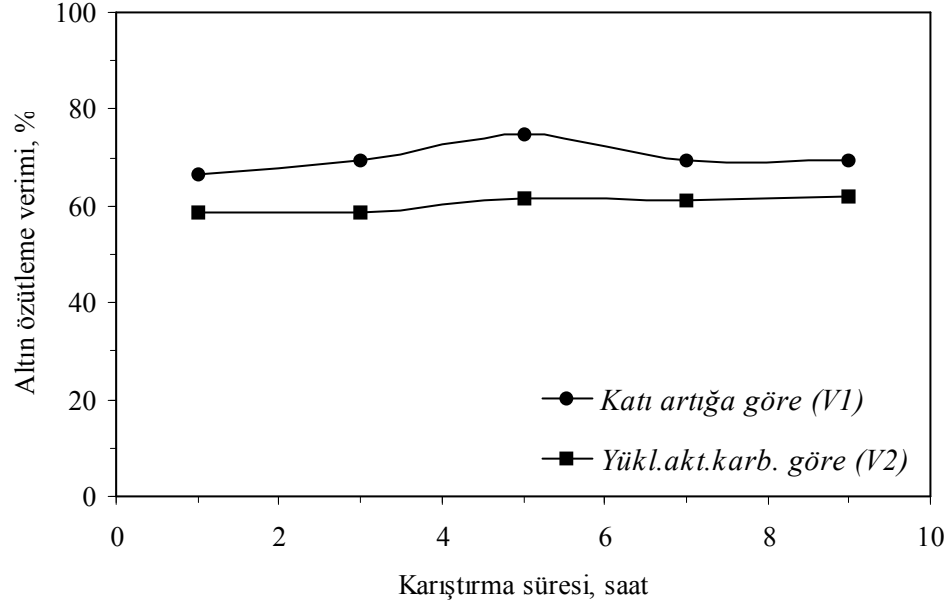
başlangıçlarında 50 kg/ton cevher olarak, cevher örneği ve diğer reaktiflerle birlikte sisteme ilave edilmiştir. Deney sonlarında bulamaç 0,224 mm 'lik elekten geçirilerek önce altın yüklü karbonlar bulamaçtan ayrılmış, daha sonra süzme düzeneğinden yararlanılarak katı ve sıvı fazlar ayrılmıştır.

Çizelge 10.5 'teki deney sonuçları ile katı artıktaki kalan altın miktarlarına göre hesaplanan altın özütleme verimlerinin (V_1) özütleme süresine göre değişim eğrisinde görüldüğü gibi (Şekil 10.7), pH ve emk değişim aralıkları ile TU ve DS tüketim miktarları daha önceki aktif karbonsuz özütleme deneylerine göre belirgin bir farklılık göstermemiştir. Altın özütleme verimleri ise bir miktar artmış ve 5. saat sonundaki en yüksek özütleme verimi yaklaşık %8 artarak %75 düzeyine yükselmiştir. Bu artış, önemli ve olumlu bir gelişme olmakla birlikte daha önceki deneylerde olduğu gibi, altın özütleme verimi 5. saatten sonra tekrar azalmaya başladığından daha yüksek düzeylere ulaşamamıştır.

Çizelge 10.5. CIL sürecinde özütleme süresinin altın özütleme verimine etkisi

Akt. Karbon: 50 kg/ton cevher. TU₀: 15,2 kg/ton cevher. DS₀: 140,9 kg / ton cevher.
SA₀: 46,2 kg / ton cevher pH: 1,5

Süre (saat)	Cevh. Örneği ve A.karb. Mikt. (g)	Pulp		Artık Çözelti			Tüketim (kg/ton cevher)		Katı Artık ve Akt.Karbon		Altın Özüt. Verimi V ₁ V ₂ (%)
		pH Baş-Son	emk (+mV) Baş-Son	(ml)	Değişim (g/L)		TU	DS	Mikt. (g)	Au (g/ton)	
					TU	DS					
1	87,86 4,40	1,47-1,69	380-315	290	0,11	0,72	14,78	138,5	83,27 4,69	2,4 75	66,55 58,87
3	79,70 3,98	1,62-1,85	374-298	252	0,23	0,59	14,46	139,0	75,10 4,37	2,2 73	69,51 58,86
5	72,42 3,62	1,47-1,72	377-294	270	0,23	0,60	14,33	138,7	68,56 4,40	1,8 69	74,94 61,65
7	70,44 3,52	1,43-1,84	360-289	327	0,23	0,33	14,12	139,3	66,47 4,12	2,2 71	69,47 61,07
9	73,30 3,67	1,42-1,83	379-293	247	0,23	0,46	14,43	139,4	69,09 4,35	2,2 71	69,51 61,96



Şekil 10.7. CIL sürecinde altın özütleme veriminin özütleme süresine göre değişimi.

Aktif karbona soğurulan altın miktarlarına göre hesaplanan altın özütleme verimleri (V_2), özütleme süresine bağlı olarak V_1 verimleri ile yaklaşık paralel değişme göstermiş, ancak daha düşük düzeylerde gerçekleşmiştir. Yüzey soğurmanın tek kademede yapılmasından ve kullanılan aktif karbon miktarının yetersiz olmasından kaynaklanabilecek bu farklılık, aktif karbon miktarı ve kademeli yüzey soğurma uygunlaştırması ile azaltılabileceğinden endüstriyel boyutlu üretim için önemli bir sorun yaratmayacaktır.

10.5. Kavrulmuş Cevherde CIP ve CIL Deneyleri

CIP ve CIL deneyleri sonunda saptanan en uygun özütleme süresi (5 saat) ve tüketim miktarları (1 ton cevher için; 15,2 kg TU, 140,9 kg DS ve 46,2 kg SA), 550 °C 'de 3 saat süreyle kavrulmuş cevhere uygulanarak aynı koşullarda kavurma işleminin etkisi incelenmiş ve deney sonuçları Çizelge 10.6 'da verilmiştir. Kavurma sıcaklığının belirlenmesinde aynı cevher örneği için MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan çalışmada belirlenen en uygun kavurma sıcaklığı esas alınmıştır (Oktay vd., 2001). CIL deneyinde 50 kg/ton cevher aktif karbon ortama ilave edilmiştir.

Çizelge 10.6. Kavrulmuş cevherde CIP ve CIL deneyi veri ve sonuçları

	Örn. Mikt. (g)	pH Son-Baş	emk (+mV) Son-Baş	Ana Çöz. (ml)	Toplam Tüketim (kg/ton cevher)		Katı Artık		Altın Özüt. Verimi (%)
					TU	DS	Mikt. (g)	Au (g/ton)	
CIP	117,25	1,24-0,90	389-334	270	14,94	77,43	110,87	1,6	76,72
CIL	122,9	1,29-0,87	380-366	390	14,84	66,64	115,94	1,7	75,32

Renk : Koyu yeşil-sarı

Bekletme : Çökeltme yok

Kavurma işlemi sonunda %2,7 civarında bir kütle kaybı meydana gelirken, orijinal cevherdeki arsenik içeriği %2 'den %1,95 'e , kükürt içeriği ise %0,3 'ten %0,22 'ye azalmıştır.

Kavrulmuş cevhere uygulanan CIP ve CIL deneylerinin her ikisinde de orijinal cevhere göre bulunan özütleme verimlerinde artış beklenirken, CIP deneyinde yaklaşık %10 'luk bir verim artış olmuş, CIL deneyinde ise özütleme veriminde neredeyse hiç artış görülmemiştir. Bu durumun 550 °C 'de 3 saat kavurma ön işlemiyle cevherin yapısında bulunan As ve S 'ün yeterince bozundurulamamasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Bu sürede ancak ortamdaki karbon içeren organik bileşenler bozunmuş ve bunların CIP sürecinde özütlemeyi güçleştirici etkileri azaldığından kavrulmuş cevherde CIP sürecinde % 10 'luk bir verim artışı gerçekleşmiştir. Ancak bu verime zaten kavurma ön işlemi yapılmadan CIL süreci ile (%74,94) yaklaşık olarak ulaşılmıştır.

10.6. Gümüşhane-Kaletaş Cevherinin Siyanürleme ve Tiyöüre ile Özütleme Sonuçlarının Karşılaştırılması

Gümüşhane-Kaletaş cevheri üzerine daha önce yapılmış doğrudan siyanürleme (Gönen vd., 1999) ve kavurma işlemini takiben yapılan siyanürleme (Oktay vd.,2001) deneyleri sonunda bulunan sonuçlar, tiyöüre kullanarak yapmış olduğumuz deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak Çizelge 10.7 'de verilmiştir.

Çizelge 10.7. Gümüşhane - Kaletaş cevherinin siyanürleme ve tiyöüre ile özütleme deneyleri sonuçlarının karşılaştırılması

	Siyanürleme	Kavurma + siyanürleme	Tiyöüre		Kavurma + Tiyöüre	
			CIP	CIL	CIP	CIL
Tanecik boyutu (mm)	-0,038(%76,4'ü)	- 0,038	- 0,038 (%79,7 'si)			
K/S oranı	1 / 1,5	-	1 / 2			
pH	~ 10,6	~ 11,0	~ 1,5	~ 1,5	~ 1,2	~ 1,2
Özütleme süresi (saat)	48		5			
Reaktif tüketim miktarları (1 ton cevher için)	6,2 kg NaCN 8,23 kg s.kireç	4,63 kg NaCN 2,85 kg s.kireç	15,2 kg Tiyöüre 140,9 kg Fe ₂ (SO ₄) ₃ . xH ₂ O 46,2 kg H ₂ SO ₄			
Özütleme verimi	%66,76	%79,7	%66,73	%74,94	%76,72	%75,32

11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tiyoüre yöntemiyle altın kazanımı için, yaklaşık %80 'i -0,038 mm boyutuna öğütülmüş Gümüşhane - Kaletaş cevher numunesi üzerine laboratuvar ortamı sıcaklığında, CIP ve CIC süreçlerine göre altın üretileceği varsayılarak aktif karbon ilave edilmeden yapılan özütleme deneylerinde en uygun koşullar; pH = 1,5; özütleme süresi = 5 saat ve 1 ton cevher için reaktif tüketim miktarları; 15,2 kg TU; 140,9 kg DS ve 46,2 kg SA olarak saptanmış ve bu koşullarda %66,73 'lük altın özütleme verimi elde edilmiştir.

Aynı koşullarda, fakat özütleme sırasında aktif karbon ilave edilerek CIL sürecine göre yapılan altın kazanımında ise katı fazdan altın özütleme verimi %74,94 'e yükselmiştir. Bu %8 dolayındaki verim artışı, CIL sürecinin teknolojik olarak uygulanabilirliğini diğer süreçlere oranla daha olumlu yönde etkileyecektir. Ancak, altın özütleme veriminin %75 dolayında kalması ve özellikle TU ve DS tüketimlerinin çok yüksek düzeylerde gerçekleşmesi ekonomik açıdan olumsuzluk yaratacağından, bu tür refrakter özellik gösteren cevherlerden tiyoüre yöntemiyle altın kazanımında CIL sürecinin de doğrudan uygulanması yeterli olmayacaktır.

Aynı cevher örneğinden siyanürleme yöntemiyle altın kazanımı için MTA Genel Müdürlüğünde yapılan araştırmalarda da doğrudan siyanürleme başarılı olamamıştır (%66,7). Ancak, kavurma ile cevherin sülfürlü yapısı bozundurulduktan sonra NaCN tüketimi azalmış ve altın özütleme verimi %15 dolayında artarak %80 düzeyine yükselmiştir. Kavurma + siyanürlemede olduğu gibi, tiyoüre yöntemiyle altın kazanımında da, CIL süreci uygulanmadan önce kavurma, asitle ön işlem ya da bakteriyel özütleme uygulanarak cevherin refrakter yapısının bozundurulması durumunda, reaktif tüketimlerinin azalacağı ve altın özütleme veriminin %90 düzeylerine ulaşabileceği varsayımı mantıklı bir yaklaşım olarak görülmektedir.

Bu düşünceyle aynı cevher örneği için MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan kavurma + siyanürleme deneyi esas alınarak cevher, 550 °C 'de kavurma ön işlemine tabii tutulmuş ve daha önce yapılan CIP ve CIL deneyleri sonucunda bulunan en uygun TU, DS ve SA miktarları aynen ilave edilip kavrulmuş cevhere aynı sürede tiyoüre ile özütleme işlemi CIP ve CIL süreci için uygulanmıştır.

Kavrulmuş cevhere uygulanan CIP ve CIL deneylerinin her ikisinde de orjinal cevhere göre bulunan özütleme verimlerinde artış beklenirken, CIP deneyinde yaklaşık %10 'luk bir verim artış olmuş, CIL deneyinde ise özütleme veriminde neredeyse hiç artış görülmemiştir. Bu durumun 3 saatte 550 °C 'de kavurma ön işlemiyle cevherin yapısında bulunan As ve S 'ün yeterince bozundurulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sürede ancak kavurma işlemi ile ortamdaki karbon içeren organik bileşenler bozunmuş ve bunların CIP sürecinde özütlemeyi güçleştirici etkileri azaldığından kavrulmuş cevherde CIP sürecinde %10 'luk bir verim artışı gerçekleşmiştir. Ancak bu verime zaten kavurma ön işlemi yapılmadan CIL süreci ile (%74,94) yaklaşık olarak ulaşılmıştır.

Orijinal cevhere uygulanan CIP ve CIL deneyleri sonunda bulunan en uygun süre (5 saat) ve tüketim miktarlarının (1 ton cevher için; 15,2 kg TU; 140,9 kg DS ve 46,2 kg SA), kavrulmuş cevhere aynen uygulandığı unutulmamalıdır. Bu nedenle çeşitli kavurma sürelerinde ve sıcaklıklarında kavurma ön işleminin CIP ve CIL süreci ile altın özütleme verimine etkisi hakkında daha kapsamlı bilgiler elde edilmesi amacıyla, pH, özütleme süresi, TU, DS ve SA tüketimleri ayrıntılı olarak incelenmelidir. Bu incelemeler yapıldığı takdirde TU, DS ve SA tüketim miktarlarının azalması beklenmektedir. Ayrıntılı incelemeler sonunda belirlenecek en uygun koşullarda kavurma ön işlemi sonrasında uygulanacak TU ile özütleme işleminde CIP ve CIL süreçlerinde verimlerin daha da artacağı düşünülmektedir.

Çalışmış olduğumuz Gümüşhane–Kaletaş altın cevherinin CIP sürecine göre siyanürleme ve tiyoüre ile özütleme altın kazanım verimleri karşılaştırıldığında, siyanür kullanıldığında 48 saatte ulaşılan özütleme verimine (%66,76) tiyoüre kullanıldığında

5 saatte ulaşılmıştır. Ancak tiyoüre kullanıldığında reaktif tüketim miktarlarının siyanürlemeye göre daha fazla olduğu görölmüştür.

Tiyoüre ile özütleme işleminde demir (III) sülfat yerine başka yükseltgen maddeler kullanılarak bunların özütleme verimine etkileri araştırılabilir. Özellikle işin çevre boyutu düşünöldüğünde ileride yapılabilecek çalışmalarda yükseltgen olarak H₂O₂ ve ozon kullanımı önerilmektedir.

Yapılan çalışmaların amacı; siyanüre alternatif çözücüler kullanarak altını yüksek bir verimle elde ederken çevreye de en az zararı vermektir. Bu nedenle tiyoüre ile altın özütleme süreci sırasında ve süreç sonunda oluşabilecek zararlı kimyasal maddelerin çevre üzerinde yaratabileceği etkileri azaltacak arıtım ve geri kazanım yöntemleri de mutlaka araştırılmalıdır.

Ek Açıklamalar-A

ALTININ TARİHÇESİ

Madencilik tarihi insanlığın tarihi kadar eskidir. Altın, doğada az bulunması, yumuşaklığı, kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle her çağda değerli metal olma kimliğini korumuş, insanların ilgisini her dönem çekmeyi başarmış ve asla vazgeçemediği tutkusu olmuştur (http 1, 2005; Zambak, 1997). Mal ve hizmet karşılığında ödenecek bir bedel olarak kabul edilmeden çok önce altın, eski Yunanlı, Asurlu ve Mısırlılar tarafından benzersiz sanat eserleri yapımında kullanılmıştır. Anadolu Medeniyetleri Müzesinde sergilenen buluntular M.Ö.6000 'li yıllarda Cilalı Taş Devri insanının altın, bakır ve demir gibi madenlerle ilgilendiğini göstermektedir (http 1, 2005; Yılmaz, 1997).

Antik çağlardan beri insanların itibar ettiği maddeler içinde en başta gelen ve insanlık tarihini derinden etkileyen altın, yeni kıtaların keşfine ve kimya biliminin gelişmesine neden olmuş bir metaldir (Zambak, 1997). Kimyanın en ilkel şekli sayılan simya, altın elde edebilme tutkusuyla doğmuş ve gelişmiştir. Simyacıların temel hedeflerinden biri, doğada bol miktarda bulunan bakırı ya da kurşunu, özellikle altına ve gümüşe dönüştürebilen filozof taşına erişmektir. M.Ö.2. yüzyılda temel metallerin altından uzaklaştırılması için bugün de kullanılan küpelasyon işlemi biliniyordu. Bu pratik bilgilere rağmen, altının bir element olduğundan ve bu yüzden, içinde altın olmayan herhangi bir şeyden altın elde edemeyeceğinden habersizdiler. Ama, altına ulaşmak uğruna gösterilen bütün bu çabalar sonucu ortaya birçok yeni alaşım çıkmıştır. Bunlardan bir tanesi de bakırı altına dönüştürmeye çalışırken, bakır ve çinko karbonatın ısıtılması ile elde edilen pirinçtir (Yılmaz, 1997).

Altının ilk bulunuş ve kullanımına ait bilgilerin çoğu efsanevi niteliktedir. Ancak ilk kez Anadolu topraklarında bulunup kullanıldığına dair kuvvetli kanıtlar bulunmaktadır (Yüce, 1995). Binlerce yıldır birçok uygarlığa ev sahipliği yapan

Anadolu, zengin maden kaynakları sayesinde, uygarlık tarihinde her zaman madenciliğin beşiği ve öncüsü olmuştur. Dünyadaki ilk bakır, kurşun ve demir maden işletmesi ile ilk metalurjik uygulama Anadolu'da yapılmıştır (DPT, 2001). Yazılı belgeler ve arkeolojik kazılar, altının M.Ö.3000 yıllarında Anadolu'da kullanıldığını göstermektedir (Yüce, 1995). Anadolu'da altından yapılmış ileri düzeyde estetik değeri olan madeni eşyaların en güzel örneklerine M.Ö.2500 yıllarından kalma olduğu tahmin edilen Çorum yakınlarındaki Alacahöyük'te rastlıyoruz (Özenbaş, 1997). M.Ö.2000 yıllarında Asurlu tüccarlar altını para yerine kullanmış, ilk altın para ise Lidyalılar tarafından basılmıştır (Yüce, 1995).

Günümüzden biraz farklı teknikler uygulamış olsalar da o kadar eski dönemlerde bile, altın madenciliğinin incelikleri bilinmekteydi. Yöntem kabaca, altının bulunabileceği kuvars damarların ve silisleşmiş zonların önce Mısırlılarda olduğu gibi odun ya da odunkömürü ateşiyle ısıtılması ve üzerine soğuk su dökülerek çatlatılması üzerine kurulmuştu. Çatlayan kayalar ufalandıktan sonra, içlerinde diğer mineralleri ayırmak için yıkama işlemi yapılıyordu. Böylece, özgül ağırlığı diğerlerinden daha fazla olan altın çöktürülüp, ergitme potasından geçiriliyor ve saflaştırılıyordu (Yılmaz, 2002).

Altın madenciliğinin çok yaygın olduğu Anadolu'da önemli madenler işletilmiştir. Çanakkale'nin güneydoğusunda bulunan ve ilk olarak Truvalılar tarafından M.Ö.2500-2000 yıllarında işletildiği düşünülen Astyra (Kartaldağ) madeni bunlardan biridir. Truva'da yapılan kazılarda sanatsal değeri çok yüksek altın kaplar ve altın süs eşyaları ele geçmiştir. Yine Çanakkale yakınlarındaki Şahinli madeni de oldukça zengin ve uzun süre işletilmiş bir altın madenidir. Bilinen en eski madenlerden bir diğeri, Balıkesir yakınlarındaki Beyköy madenidir. Lidya kralı Kroisos'un ünlü hazinesinin kaynağı ise, Manisa-Salihli yakınlarındaki Sart (Sardes, M.Ö.700) madenidir. Bu maden, tarih öncesi dönemlerden Roma dönemine kadar işletilmiş zengin bir madendir. Bergama-Ovacık'ta bulunan Bergama madeni ise sanıldığı gibi aksine yeni bir maden değildir. Ancak burada çok küçük boyutlu ve deneme amaçlı madencilik yapılmıştır. Bilecik'in Söğüt ilçesine yakın olan Korudanlık madeni ve

Balıkesir-Havran yakınlarındaki Küçükdere madeni de Anadolu'daki eski madenlerdendir (Yılmaz, 2002; Özenbaş, 1997).

Lidya Krallığı zamanında, Salihli, Bergama taraflarında o kadar çok altın üretilmiş ki, altın gümüşten 9,3 defa daha ucuzlamış ve evlerin çatıları, kolonları bile altın kaplanmıştı. Zeus hazinesinin de oradan geldiği söylenmektedir (http 3, 2001). Anadolu'nun bilinen en eski altın evi Lidya başkenti Sart yakınlarında M.Ö.580 'de kurulmuştur (Anonim, 2002 a).

Kimyanın gelişimine katkılarının dışında, altın düşüncesi insanoğlunu yollara vurmuş ve bu sayede büyük coğrafya keşifleri gerçekleşmiştir. Kristof Kolomb Yeni Dünya'ya doğru yelken açarken, kraliçeye vaadettiği altınları getiremedi belki ama, Amerika'nın keşfi en az altının getireceği kadar büyük zenginlikler sundu Avrupa'ya. ABD'nin Batı kıyılarının gelişmesi, özellikle altın yüzünden bu bölgeye ilginin artması ve sonuçta ortaya çıkan nüfus hareketinin etkileriyle gerçekleşmiştir (Yılmaz, 1997).

Osmanlılar dönemi boyunca işletilen altın-gümüş madenleri hazine için zenginlik kaynağı olmuştur (DPT, 2001). Cumhuriyetimizin ilk yıllarında, madenler sanayileşmenin ana unsuru olarak görülmüş ve işletilmeleri doğrultusunda ciddi girişimler gerçekleştirilmiştir (http 1, 2005). 1914 yılında I. Dünya Savaşı'nın başlamasıyla birlikte durdurulan Çanakkale-Kartaldağı-Astyra madeni Anadolu'da işletilen son altın madenidir (DPT, 2001). Aslında bu eski maden yatakları günümüzde altın arama çalışmalarına klavuzluk yapmaktadır. Jeolojik yapısı ile Türkiye'de ekonomik olarak işletilebilecek altın, gümüş yataklarının olabileceği olasılığı, yeni verilerin eklenmesi ile kuvvetlenmiştir. Cumhuriyet döneminde, 1933 'te kurulan ilk madencilik kurumu Altın Arama ve İşletme İdaresidir (DPT, 2001; Yüce, 1995).

Ek Açıklamalar-B

DÜNYADA 1989-1998 YILLARI ARASINDA ALTIN ÜRETİMİNİN ÜLKELERE GÖRE DAĞILIMI

Çizelge B.1. Dünyada 1989-1998 yılları arasında altın üretiminin ülkelere göre dağılımı
(DPT, 2001)

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
AVRUPA										
Bulgaristan	2,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,6	3	3,1	2,8	2,6
Finlandiya	2,5	2,8	2,2	1,6	1,4	1,3	1,5	2,3	2,4	3,3
Fransa	3,5	5,4	4,8	3,1	3	5,1	5,3	5,7	7,7	6,4
İspanya	8,2	6,7	7,2	6,5	6,6	5,9	5,7	5,4	5,8	7,1
İsveç	4,8	5,6	6,2	6,1	6,5	6,3	6,7	6,3	7,1	6,1
İtalya	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,9
Romanya	2	2	1,7	1,9	2	2,1	2,2	2,1	2	2
Yugoslavya	4,5	8,2	6,5	3	2,5	2,8	3,3	3,8	3,9	3,9
Diğer	2,1	2,8	2,1	1,6	1,7	1,4	1,3	1,4	1,1	1,3
TOPLAM	30,3	35,2	32,2	25,3	25,2	26,5	29	30	32,9	33,6
KUZEY AMERİKA										
ABD	265,7	294,2	296	329,1	332,1	326	319	329,3	359	364,4
Kanada	159,5	167,4	175,3	160,4	153,1	146,4	150,3	163,9	168,3	164
TOPLAM	425,2	461,6	471,3	489,5	485,2	472,4	469,3	493,2	527,3	528,4
GÜNEY AMERİKA										
Arjantin	1,2	1,2	1,6	1,6	1,3	1,2	1	0,9	2,5	21,5
Bolivya	11,5	10,4	10	7,9	12,1	14,7	16	15,2	15,8	17,3
Brezilya	101,2	84,1	78,6	76,5	75,7	73,4	67,4	64,2	59,1	55,4
Dominik	5,5	4,3	3,6	2,6	0,4	1,6	3,3	3,3	3,5	3,5
Ekvator	11,3	10	9,2	8,6	8,1	7,6	10,6	12,2	10,5	9,7
Fransız Guyanası	0,6	1	1,6	2,4	3,1	2,7	3,3	2,6	2,8	2,8
Guyana	2	2,5	2,8	3,4	10	11,7	8,8	11,4	14,3	14,5
Kolombiya	31,7	32,5	30,7	29,98	26,4	25,5	24,1	23,1	22,2	21,8
Meksika	10,8	9,6	8,5	10,4	11,1	13,9	20,3	24,5	26	26,1
Nikaragua	1,5	1,6	1,2	1,3	1,6	1,4	1,6	1,8	2,8	4,4
Panama	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,8	1,7	1,9
Peru	12,6	14,6	15,1	18	27,4	39,3	57,4	64,8	74,8	89,2
Şili	29	33,3	33	39,3	38,5	43,3	48,5	56,4	52,9	46,7
Uruguay	-	-	-	-	0,3	-	0,3	0,3	1,8	2,4
Venezuela	17,1	14,2	13,2	11,7	11,2	13,7	17,1	19,9	19,9	14,3
Diğer	0,9	0,9	0,9	1,2	1,8	1,9	2,2	2,5	2,5	4,4
TOPLAM	237	220,3	210,1	214,9	229,1	252	282,1	303,8	313,1	335,9

Çizelge B.1. (devam ediyor)

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
OKYANUSYA										
Avustralya	203,6	244,2	236,2	243,5	247,3	254,9	253,5	289,5	313,2	313
Fiji	4,4	4,1	2,8	3,8	3,8	4,1	3,5	4,6	4,7	3,5
Yeni Zelanda	5	6	7,5	10,5	11,2	10,6	12,1	11,6	11,4	8,5
TOPLAM	213	254,3	246,5	257,8	262,3	269,6	269,1	305,6	329,3	325
ASYA										
Çin	84,3	93,6	103,9	112,2	119,4	120,7	132,6	144,6	153	161
Endonezya	10,8	17,6	244	459	52,2	55,3	74,1	92,5	101,6	139,3
Eski SSCB	285	270	252	-	-	-	-	-	-	-
Filipinler	38	37,2	30,5	27,2	29,8	31	29,4	31,8	33,8	34,9
Hindistan	1,7	2,4	2,1	1,8	2	2,2	2,5	2,4	2,8	2,6
Japonya	6,1	7,3	8,3	8,9	9,4	9,6	9,2	8,6	8,4	8,6
Kazakistan	-	-	-	13,6	13,7	14,5	15	12,2	10,9	9,1
Kırgızistan	-	-	-	1,2	1,4	2,1	2,1	4,1	17,4	22
K.Kore	9,5	13	13	17	15	14	14	12,2	9	6,7
Malezya	3	2,9	2,8	3,5	4,5	4,1	3,2	3,8	5,5	4,3
Moğolistan	1,1	1	0,8	1	1,4	2,1	4,9	5,3	8,9	9,9
Özbekistan	-	-	-	63	65,4	65	66,6	78,3	83,1	80,6
Papua Y.Gine	33,8	33,6	60,8	71,2	61,5	60,5	54,9	54,1	49,1	63,2
Rusya	-	-	-	151,7	164,5	158,1	142,1	132,8	138	127,3
Suudi Arabistan	2,9	3,5	4,8	6	6,8	7,6	8	7,9	7,5	7,5
Tacikistan	-	-	-	0,7	1,1	1,5	1,7	1,5	2,6	3,1
Vietnam	1	1	1	1	1,5	1,5	1,7	2	1,8	1,8
Diğer	5,1	2,9	3,9	4,9	5,2	6	7,4	7	7,4	7,6
TOPLAM	102,4	108,4	138,6	169,4	171,5	175,8	188,1	208,6	215,7	266,6
AFRİKA										
Burkina Faso	-	-	6	5	4	3	2,7	2,5	2,3	2,7
Etiyopya	-	-	3	3,9	3,5	3,1	2,9	2,9	2,8	2,9
Fildişi Sahili	-	-	1,8	2,8	3,1	2,9	3,2	3,6	4	3,4
Gana	15,3	17,3	27,3	33,3	41,4	44,5	53,2	50,3	55,7	73,3
Gine	-	-	4,5	4,2	3,8	4,3	6,5	7	7,1	13,1
Güney Afrika	607,5	605,1	601,1	614,1	619,5	583,9	522,4	494,6	492,5	473,8
Kongo	10,6	10,3	10	9	8,7	11,1	10	8,2	9,6	4,8
Mali	-	-	4,6	6	6,4	6,3	7,8	6,6	17,1	22
Namibya	-	-	1,9	2	2	2,4	2,1	2,1	2,3	1,9
Sudan	-	-	0,3	1,2	1,7	2,8	3,6	4,7	4,7	5,7
Tanzanya	-	-	5	6	7,5	6,5	5,3	5,5	5,3	5,5
Zimbabve	16,6	17,9	19,1	19,9	20,7	22,5	26,1	26,7	26,3	27,1
Diğer	25,2	25	6,4	8	8,6	9,4	8,9	9	7,3	7
TOPLAM	675,2	675,6	691	715,4	730,9	702,7	654,7	623,7	637	643,2
DÜNYA TOPLAMI	2063	2133	2159,4	2233,7	2287,5	2279	2273,5	2357,4	2480,4	2555,4

Ek Açıklamalar-C

SİYANÜRLEME İŞLEMİNİN TARİHİ GELİŞİMİ

Eski zamanlarda nehir kenarlarında altın yumruları toplanabiliyordu ya da ince pullar halindeki altın zerreciklerini kum ya da toprak içinden ayırmak mümkün oluyordu. Yıllar boyunca altın daha nadir bulunmaya başlayınca, kayaçlar içinde mikroskobik incelikte dağılmış olan altın kırılıp, öğütülüp su ile çamur haline getirildikten sonra cıva ile temas ettirilmeye başlandı. Bu yolla amalgam fazında zenginleşen altın cıvanın ısıtılarak buharlaştırılması sonucu külçe haline getirildi. 70 'li yıllarda birkaç yıl içinde, 5000 ton cıva nehirlere, göllere, denizlere, tropik ormanlara ve atmosfere karıştı. 1 kg altın üretilirken 1-2 kg cıva kaybediliyordu. Cıvanın fiyatı altının ancak 1/1000 'i kadardı. Yani eğer altının siyanürle özütlenmesine ilişkin araştırmalar olmasaydı ve siyanürle özütleme tekniği geliştirmeseydi, altın hırsı bugüne kadar dünyanın yarısını amalgamlamış olacaktı. Bir zamanlar dünya altın üretiminin %60 'ını sağlayan bu yöntem günümüzde halen Güney Amerikanın bazı bölgelerinde sınırlı da olsa uygulanmaktadır (Duman, 1998).

Özütleme süreçlerinin ilk uygulamaları sülfürlü bakır cevherleri ile başlamış ve teknik olarak ilk özütleme ayırıcı siyanür olmuştur. 1700 'lü yıllarda İspanya-Rio Tinto'da bakır cevherlerine ilk yığın özütleme uygulaması yapılmıştır (Yüce, 1995).

1704 yılında Dippel ve Diesbach "Prusya Mavisini"ni (ferrosiyaniür) keşfetti. Altının siyanür çözeltilerindeki çözünürlüğünü konu edinen ilk çalışma Scheele'nin 1783 'te İsveç'te yaptığı çalışmadır.

Altın-siyaniür kimyası 19. yüzyıl ortalarında İngiltere (Faraday), Almanya (Elsner) ve Rusya (Elkington ve Bagration)'da çalışıldı. 1840 'a gelindiğinde, Elkington altın ve gümüş elektro kaplamasında KCN çözeltisinin kullanılması için bir patent almıştır (Logsdon, et al., 2002).

Birçok sulu çözeltilerden etkilenmeyen sadece altın suyunda ve cıvada çözünebilen bir soy metal olan altının havalandırılmış siyanürlü çözeltilerde de çözünebildiği ilk kez 1846 yılında Elsner tarafından bulunmuştur (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995). Elsner, siyanür çözeltileri kullanarak altının çözündürülmesinde oksijenin rolünün belirlenmesinde öncülük etti ve siyanürle altın cevherlerinden altının çıkartılmasını anlatan “Elsner Denklemi”ni 1846 ’da yayımladı (Logsdon, et al., 2002).

Siyanürleme yönteminin düşük tenörlü altın cevherlerine uygulanmasının metalurjik ve ekonomik açıdan uygun olduğunun gösterilmesi ve uygulanması ise 1887 yılında Mac Arthur ve Forrest kardeşler tarafından yapılmıştır (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995). McArthur ve Forrest kardeşler tarafından günümüzde kullanılan siyanürle çözündürüp çinko ile çöktürme sürecinin patentleri 1887 ’de alındı (Logsdon, et al., 2002). Bununla beraber, ABD’de bu tarihten önce alınmış siyanürle özütleme (1869 ’da Rae) ve klorlu çözeltilerden odun kömürü kullanarak geri kazanım (1880 ’de Davis) patentleri bulunuyordu (Logsdon, et al., 2002; Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995).

Ticari ölçekte siyanürle çalışan ilk tesis 1889 ’da çalışmaya başlayan Yeni Zelanda’daki Crown Madenidir. 1904 yılına gelindiğinde siyanürleme süreçleri Güney Afrika, Avustralya, ABD, Meksika, Kanada ve Fransa’da da kullanılıyordu (Logsdon, et al., 2002; Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995).

Siyanürlü çözeltilerden altının elektrolitik olarak kazanılması endüstriyel olarak 19. yy. sonunda Siemens-Halske elektrolitik metodu olarak uygulanmıştır (Yüce, 1995). Altının siyanürlü çözeltilerden aktif karbon tarafından soğurulmasının patenti 1894 yılında ABD’de Johnston tarafından alınmıştır (Kakı,1995).

20. yüzyılın başında düşük tenörlü cevherlerden altın ayırmada siyanür kullanımı tam anlamıyla yerleşmiş bir zenginleştirme teknolojisi haline gelmiştir (Logsdon, et al., 2002).

İyon değiştirici reçine yöntemi, aktif karbon yönteminin bazı sakıncalarından dolayı alternatif bir süreç olarak 1940 'lardan itibaren araştırılmaya başlanmıştır (Kakı, 1995).

1950 yılında US Bureau of Mines aktif karbonla soğurma ile birlikte siyanürle özütleme yönteminin düşük tenörlü altın cevherlerinde ekonomik olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

1970 'lerin sonlarında yığın özütleme tekniğinin geliştirilmesi ile birlikte siyanürleme yöntemi etkin bir biçimde düşük tenörlü epitermal altın cevherlerinde kullanılmaya başlanmıştır (Yavuz, 2000).

Endüstriyel ölçekte karbonla soğurma süreci, ilk kez 1973 'te, U.S.Bureau of Minesin katıldığı ortak bir çalışma sonunda Homestake Maden İşletmesinde (ABD-Nevada) uygulamaya alınmıştır.

1980 'li yıllarda Cominco tarafından basınç altında özütleme gibi önemli uygulamalar ve daha birçok örnek, modern özütleme teknolojisinin gelişmesine olanak sağlamıştır (Yüce, 1995).

Wan ve Miller 1986 yılında alkali çözeltilerden tri-n-bütıl fosfat (TBP) ve di-n-bütıl-n-bütıl fosfat (DBBP) gibi alkil fosforlu esterler kullanarak altının çözücü özütleme ile kazanılabileceğini göstermişlerdir (Kakı, 1995).

Siyanürle altını özütlenmesi sürecin uygulanmasındaki 100 yılı aşkın tecrübe ve buna bağlı olarak geliştirilmiş teknik hakimiyet günümüz altın üreticisi firmalarını ısrarla bu yöntemi kullanmaya itmektedir (Duman, 1998). Ancak günümüzde siyanürün yerini alacak alternatif çözücüler üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır.

Ek Açıklamalar-D

TİYOÜRE İLE ÖZÜTLEME ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Çizelge D.1. Tiyöüre ile özütleme üzerine daha önce yapılmış çalışmalar

Çalışmayı Yapan	Tiyöüre miktarı	Kullanılan Yükseltgen	H ₂ SO ₄ Miktarı	pH	Özütleme Süresi	Ön İşlem	Verim	Diğer Açıklamalar
Lodeishchikov	4 g/L	3 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	5 g/L		8 saat		%92-98	
Bodson				0,8	4 saat	İki kademeli kavurma	%99	60 °C pulp sıcaklığında
Wen				1,5-2,0		Flotasyon+ kavurma	%95	Karbonatlı-killi cevher
Huyhua	0,04 M	0,01 M KHSO ₅		1,5			%96	
Deschenes	5-7 kg/ton	H ₂ O ₂		< 2			%95,5	Kalkopirit konsantreleri, 60 °C pulp sıcaklığında
Zegarra							%90	Manganlı gümüş cevheri
Moussoulos		Hava			1,5 saat	Kavurma+ H ₂ SO ₄ özütlemesi	%95	
Murthy						Bakteriyal özütleme	%92	Pb ve Zn sülfür içeren yüzdürme atıkları
Gaspar	10 g/L	5 g/L demir iyonu			1 saat		%99,8	Bakır anodik çamurları
Yüce	19,6 kg/ton	0,05 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0,05 M sodyum sülfid		1	4 saat		%69,1	Bakırın ayrılmasından sonra
	34,4 kg/ton						%58,4	Doğrudan TU özütlemesi
	55 kg/ton						%83	Doğrudan TU özütlemesi ve kademeli reaktif ilavesi
Çelik	6 g/L (16 kg/ton)	6 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 0,5 g/L Na ₂ S ₂ O ₅	26 kg/ton	1	2,5 saat		%94,29	Ovacık cevheri
Tremblay		H ₂ O ₂ Fe ³⁺					%76 %83	Sülfürlü yatak, süzme özütlemesi
Gönen	8,97 kg/ton	40,25 kg/ton Fe ₂ (SO ₄) ₃		1,8-2,2	5 saat		%75,52	Siyanürlemeye göre süre 8 kat az
Bouchet	3,9 kg/ton	Fe ₂ (SO ₄) ₃		3	72 saat	Asitle ön yıkama	%89	
Ubal dini	5 kg/ton	0,5 kg/ton Fe ₂ (SO ₄) ₃	5 kg/ton				%80	
Örgül	16,04 kg/ton			1,35 <1,35	6 saat		%85,8 (-0,053 mm) %92,5 (< -0,053 mm)	Eskişehir-Kaymaz cevheri
Greonewald	0,1 M	0,01 M FDS	0,1 M	Altın çözünme hızı siyanürlemeye göre en az 5 kat daha hızlı				
Chen	%1	%1,0 demir iyonu	%0,5	Altın çözünme hızı siyanürlemeye göre en az 10 kat daha hızlı				

Ek Açıklamalar-E

KUPELASYON YÖNTEMİ, TİYOÜRE VE DEMİR İYONU (Fe³⁺) TAYİNİ

E.1. Kupelasyon Yöntemi

TS EN 31426 'ya göre yapılan kupelasyon yönteminde, 1100 °C civarında bir miktar kurşun ile birlikte kupelde eritilen altın içeren alaşımdaki diğer tüm metaller havanın oksijeni ile birleşerek oksitler oluşturur ve kupel tarafından emilir. Altın ve gümüş kupelin dibinde boncuk şeklinde kalır. Bu da, nitrik asit (HNO₃) ile gümüşten ayrılır. Bu işlem sonunda geriye saf altın kalır (http 6, 2005).

E.2. Tiyöüre Tayini

Etüvde 105 °C 'de yaklaşık 2 saat kurutulmuş potasyum iyodattan 5,35 g tartıldı, bir balon joje içerisinde damıtık suyla 1 litreye tamamlanarak 0,025 M KIO₃ standart çözeltisi hazırlandı.

2 g nişasta 50 ml damıtık su ile karıştırıldı. Daha sonra üzerine 200 ml kaynamış sıcak damıtık su eklenerek karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelince süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Elde edilen nişasta çözeltisi buzdolabında saklarak indikatör olarak kullanıldı.

Kompleks oluşturucu olarak kullanılmak üzere 45 ml ortofosforik asit alınıp damıtık suyla balon joje içerisinde 1 litreye tamamlandı. Böylece 2 N H₃PO₄ çözeltisi elde edildi.

Tiyöüre tayini için karıştırma sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında 10-15 ml kadar numune alındı ve süzgeç kağıdından süzüldü. Berrak süzüntüden 10 ml

numune 50 ml'lik behere alındı. Numuneye 8-10 ml H₃PO₄ çözeltisi ve 4-5 damla nişasta indikatörü eklendi. Beher, içine bir adet manyetik balık atılarak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve karıştırma sırasında KIO₃ çözeltisiyle titre edildi. Eşdeğerlik noktasında mavi renk gözlemlendiğinde titrasyon işlemine son verildi. Aşağıdaki eşitlikten yararlanarak ortamda harcanmadan kalan tiyoüre miktarı hesaplandı. Başlangıçtaki tiyoüre miktarından (g/L) yukarıda hesaplanan miktar çıkartıldığında harcanan ve tekrar eklenmesi gereken tiyoüre miktarı bulunur.

$$\text{Tiyöüre miktarı(g/L)} = \frac{C_{\text{KIO}_3} \cdot V_{\text{KIO}_3} \cdot n \cdot M_{\text{TU}}}{V_{\text{Numune}}} \quad (\text{E.1})$$

Burada; C_{KIO_3} : KIO₃ çözeltisinin molaritesini (0,025 M)
 V_{KIO_3} : Titrasyonda harcanan KIO₃ hacmini (ml)
 n : Titrasyon sırasında transfer edilen elektron sayısını (6)
 M_{TU} : Tiyöürenin molekül ağırlığını (76 g/mol)
 V_{Numune} : Titre edilen numune hacmini (ml) göstermektedir.

E.3. Demir İyonu (Fe³⁺) Tayini

Standart çözelti olarak kullanılmak üzere 0,025 M EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit) hazırlamak için 9,3 g EDTA tartılıp bolon joje içinde 1 litre damıtık suda çözüldü. EDTA'nın indikatörü olarak kullanılmak üzere 2 g salisilik asit 100 ml etil alkolde çözüldü.

Demir iyonu tayini için karıştırma sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında 10-15 ml kadar numune alındı ve süzgeç kağıdından süzüldü. Berrak süzüntüden 10 ml numune 50 ml'lik behere alındı. Üzerine 4-5 damla kadar salisilik asit indikatörü ilave edildi. Beher, içine bir adet manyetik balık atılarak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve karıştırma sırasında EDTA çözeltisiyle titre edildi.

Titrasyona başlamadan mor renkli olan çözelti titrasyon sonunda açık sarı renge döndü. Harcanan EDTA hacmi aşağıdaki eşitlikte yerine yazıldığında demir iyonu molaritesi bulunur. Hesaplanan demir iyonu molaritesi çözeltide kalan demir iyonu miktarıdır.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Numune}}} \quad (\text{E.2})$$

Burada; V_{EDTA} : Titrasyonda harcanan EDTA hacmini (ml)
 C_{EDTA} : EDTA çözeltisinin molaritesini (0,025 M)
 V_{Numune} : Titre edilen numune hacmini (ml) göstermektedir.

1mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 mol Fe^{3+} içerdiği bilindiğinden Fe^{3+} molaritesinden $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarına kolaylıkla geçilebilir. Başlangıçtaki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarından (g/L) yukarıda hesaplanan miktar çıkartıldığında harcanan ve tekrar eklenmesi gereken $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarı bulunmuş olur.

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ miktarı} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{2} \quad (\text{E.3})$$

Burada; $[\text{Fe}^{3+}]$: Fe^{3+} iyonunun molaritesini
 $M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün molekül ağırlığını (Deneylerde kullanılan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 'nun ortalama molekül ağırlığı 520 g/mol'dür.) göstermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Açma, E., Bor, F. Y., Wuth, W., 1992, Gümüşköy pasa cevherinden tiyoüre ile gümüş liçinin kinetiği, Doğa, Turkish Journal of Engn. And Environmental Sci. TUBİTAK, 16, 95-99.
- Açma, E., Arslan, F., Wuth, W., 1993, Silver extraction from a refractory type ore by thiourea leaching, Hydrometallurgy, 34, 2, 263-274.
- Anonim, 2002 a, Altın Sayfalar, Gözlemci, Gözlem Gazetesi Mart Özel Sayısı, 1-16.
- Anonim, 2002 b, Altın Sayfalar, Gözlemci, Gözlem Gazetesi Temmuz Özel Sayısı, 39, 4-5.
- Anonim, 2002 c, Ovacık 2000, Normandy Madencilik A.Ş. Aylık Bülteni, yıl:4, 1, 6 s.
- Atalay, Ü., 1997, Siyanürlü altın, Bilim ve Teknik, 354, 112 s.
- Bayraktar, İ., 1995, Cevherlerden altın üretimi ve Türkiye’de altın madenciliği-Potansiyel-Ekonomi-Yapısal boyut, YMGV yayınları, İstanbul, 59-74.
- Bilston, D. W., La Brooy, S. R., Woodcock, J. T., 1984, Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled conditions, Symposia Series-Australasia Institute of Mining and Metallurgy, 36, 51-60.
- Biney, R.M., Reid, K.J., Hepworth, M.T., 1995, The loading capacity of selected cation Exchange resins and activated carbons for gold-thiourea complex, Minerals Engineering, 8, 1-2, 125-146.
- Bodson, F. J. J., 1981, Metal recovery from sulfur containing material, French Patent, FR 2, 476, 137.
- Bouchet, P.L., Deschenes, G., Ghali, E., 1998, Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design, Hydrometallurgy, 47, 189-203.

- Burgaz, S., 1997, Kimyasal bileşiklerin toksikolojik risk değerlendirmesi-Genel prensipler, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 7-35.
- Burgaz, S., 2002, Kimyasal bileşiklerin toksikolojik risk değerlendirmesi, Bilim ve Teknik, 412, 46-47.
- Chai, L., Okido, M., Wei, W., 1999, Effect of Na₂SO₃ on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solutions, Hydrometallurgy, 53, 255-266.
- Chen, C.K., Lung, T. N., Wan, C. C., 1980, A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation, Hydrometallurgy, 5, 207-212.
- Çelik, H., 1996, Determination of thiourea leaching conditions of Ovacık gold ore, M.S. Thesis, Dokuz Eylül University, The graduate school of natural and applied sciences, 63 p.
- Çölaşan, E., 2002, Türkiye’de altın, Altın Sayfalar, Gözlemci, Gözlem Gazetesi Temmuz Özel Sayısı, 39, 7.
- Çubukçu, A., 1998, Kaletaş (Gümüşhane) epitermal altın cevherleşmesinin jeolojisi, jeokimyası ve mineralojisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Dajun, L., Guanghui, B., 1992, The kinetics of the adsorption gold from thiourea solutions by charcoal, Hydrometallurgy, 28, 1, 95-109.
- Deng, T., Liao, M., 2002, Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach, Hydrometallurgy, 63, 249-255.
- Deschenes, G., 1988, Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea, Hydrometallurgy, 20, 2, 179-202.

DPT, 2001, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Değerli Metaller Çalışma Grubu. DPT: 2623 - ÖİK: 634, 28 s.

Duman, İ., 1998, Siyanür liçi yoluyla altın üretiminin ekolojik-hidrometalurjik çerçevesi, Kimya Mühendisliği Dergisi, 156, 21-25.

Erlor, A., 1997, Türkiye Altın Potansiyeli, Bilim ve Teknik, 354, 112 s.

Eskikaya, Ş., 1997, Altın madenciliği, Bilim ve Teknik, 354, 112 s.

Fang, Z., Muhammed, M., 1992, Leaching of precious metals from complex sulphide ores on the chemistry of gold lixiviation by thiourea, Mineral processing and extractive metal review, 11, 39-60.

Flett, D.S., Derry, R., Wilson, J.C., 1983, Chemical study of thiosulphate leaching of silver sulphide, Transaction Inst. Mining and Metallurgy, 92, 216-223.

Garba, G., 1984, A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, precious metals: Mining, extraction and processing, V. Kudryk, D. A. Carrigan, W. W. Lions (Eds.), TMS-AIME, New York, 145-173.

Gaspar, V., Mejerovich, A.S., Meretukov, M.A., Schmedl, J., 1994, Practical application of potential-pH diagrams for Au-TU-H₂O and Ag-TU-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic Thiourea solution, Hydrometallurgy, 34, 3, 369-381.

Gönen, N., 1992, Altın teknolojisi ve siyanürleme yöntemiyle altın üretim prosesleri, MTA, Rap. No: 289.

Gönen, N., Bilgen, N., Gürel, U., Çelik, Ö., Demir, E., Küçük, A., Köse, G., Eler, Y., Özlü, H., Narin, E., Topçu, A., 1993, Gümüşhane-Mastra altın cevherleri üzerine teknolojik araştırma çalışmaları, Rapor 2 - Deneysel çalışmalar, MTA, Rap.No: 208, 18s.

Gönen, N., Kekeç, K., Yıldırım, M., 1997, Gümüşhane-Mastra cevherlerinden altın kazanımında tiyöüre yönteminin uygulanabilirliğinin araştırılması, MTA, Rap.No: 1790, 21s.

Gönen, N., Ağıröl, A., Kılıç, S., Kızılkaya, B., Oktay, C., Özşuca, D., Üçgül, E., 1999, Gümüşhane-Kaletaş cevherinden siyanürleme yöntemiyle altın kazanımı, MTA, Rap.No: 1324, 9s.

Gönen, N., 2003, Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions, Hydrometallurgy, 69, 169-176.

Gönen, N., Kabasakal, S., Özdil, G., 2004, Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption, Journal of Hazardous Materials, B113, 231-236.

Groenewald, T., 1976, The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea, Hydrometallurgy, 1, 3, 277-290.

Güyağüler, T., 2002, Altın madenciliği, Bilim ve Teknik, 412, 36-37.

Hiçdönmez, Ş, 1997, Türkiye’de altın madenciliği, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 75-84.

Hiskey, J. B., 1984, Thiourea leaching of gold and silver technology update and additional applications, Minerals and metallurgical Processing, 1-3, 173-178.

http 1, 2005, <http://www.geocities.com/ukibaroglu/altin.htm>

http 2, 2002, <http://www.mta.gov.tr>

http 3, 2001, <http://www.zaman.com.tr/2001/08/19/haberler/haberlerdevam.htm>.

http 4, 2003, <http://www.hurriyet.com.tr> (19.Ocak.2003).

http 5, 2003, <http://www.ovacik-altin.com> (Normandy-Newmont dönemi).

http 6, 2005, <http://www.darphane.gov.tr/sozluk.htm>

http 7, 2005, <http://www.ttb.org.tr/bergama/5.html>

http 8, 2005, <http://www.chemfinder.com>

http 9, 2005, <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/1853.pdf>

http 10, 2005, <http://www.ovacik-altin.com/koza/turkish.htm>

http 11, 2005, <http://www.hurriyet.com.tr> (1.Mart.2005).

Huyhua, J. C., Gündiler, İ. H., 1986, Kinetics of leaching gold and silver in acidic thiourea solution, Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics, R. G. Bautista, R. J. Wesely, G. W. Warren (Eds.), SME-AIME, 247-264.

Juarez, C.M., Oliveira, J.F., 1993, Activated carbon adsorption of gold from thiourea solutions, Minerals Engineering, 6, 6, 575-583.

Kakı, E., 1995, Altının çözeltiliye alınması için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 39 s.

Karakaya, A. E., 1997, Sonuç, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 87.

Kuzugüdenli, Ö.E., Kantar, Ç., 1999, Alternates to gold recovery by cyanide leaching, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 15, 1-2, 119-127.

Li, J., Miller, J. D., 2002, Reaction kinetics for gold dissolution in acid solution using formamidine disulfide as oxidant, Hydrometallurgy, 63, 3, 215-223.

Lodeishchikov, V., Palchenkov, A., Bryantseva, H., 1968, Nach. Tr. Irk. Gos. N. I. I. R. M., 19, 72-84.

- Longsdon, M. J., Hagelstein, K., Mudder, T. I., 2002, Altın üretiminde siyanür yöntemi, International Council on Metals and the Environment (ICME), 40 s.
- Mordoğan, H., 1997, Madencilikte siyanürün kullanımı, kimyası ve arıtım yöntemleri, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 55-74.
- Moussoulos, L., Potamianos, N., Kontopoulos, A., 1988, Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, V. Kudryk., D. A. Corrigan, W. W. Liang, TMS-AIME, 367-385.
- Murthy, D.S.R., 1990, Microbially enhanced thiourea leaching of gold and silver from lead-zinc sulphide flotation tailings, Hydrometallurgy, 25, 1, 51-60.
- Murthy, D.S.R., Prasad, P.M., 1996, Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants, Hydrometallurgy, 42, 1, 27-33.
- Murthy, D.S.R., Kumar, V., Rao, K.V., 2003, Extraction of gold from an Indian low grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching, Hydrometallurgy, 68, 125-130.
- Oktay, C., Özşuca, D., Saklar, S., 2001, Gümüşhane-Kaletaş cevheriden kavurma ve siyanürleme yöntemi ile altın kazanımı, MTA, 23 s.
- Oygür, V., 1996, Dünya altın madenciliği ve Türkiye'nin altın potansiyeli, Jeoloji Mühendisliği, 49, 55-62.
- Örgül, S., 1999, Gold extraction from Kaymaz gold ore by thiourea leaching, M.S. Thesis, The Middle East Technical University, The graduate school of natural and applied sciences, 88 p.
- Örgül, S., Atalay, U., 2002, Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for Turkish gold ore, Hydrometallurgy, 67, 71-77.
- Özbayoğlu, G., 1997, Altının doğada bulunuşu, rezervi ve üretimi, Bilim ve Teknik, 354, 112 s.

Özenbaş, M., 1997, Tarihte altın, Bilim ve Teknik, 354, 112 s.

Plaksin, I. N., Kozhukhova, M., 1941, Dissolution of gold and silver in solutions of thiourea, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR, 31, 671-674.

Perry, R. H., Chilton, C. H., 1973, Chemical Engineers' Handbook, Fifth edition, McGraw- Hill Book Company, 1922 p.

Pyper, R. A., Hendrix, J. L., 1984, Gold and silver leaching, Recovery and Economics, W. J. Schlitt, W. C. Larson, J. B. Hiskey (Eds.), SHE-AIME, New York, 75-80.

Sandberg, R. G., Huiatt, J.L., 1986, Ferric chloride thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulfides, Journal of Metals, 38, 6, 18-22.

Savvaıdis, I., 1998, Recovery of gold from thiourea solutions using microorganisms, Biometals, 11,2,145-151.

Saymer, B., 2000, Bergama Ovacık altın cevherine tiyosülfat liçinin uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s.

Schmidt, R., Barbagelata, F., Rivera, H., Valencia, J., Moya, S.A., 1988, Adsorption of gold from acid thiourea solutions on activated carbon, International Journal of Mineral Processing, 23, 253-264.

Schulze, R. G., 1984, New aspects in thiourea leaching of precious metals, Journal of Metals, 36, 6, 62-65.

Simoviç, L., Snodgrass, W., Murphy, K., Schmidt, J., 1985, Development of a model describe the natural degradation of cyanide in gold mill effluents, cyanide and environment, Vol: II, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 413-432.

Smith, A., Mudder, T., 1991, The chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mining Journal Books Limited, London, 345.

Şentürk, B., 1996, Silver extraction from Gümüşköy silver ore by leaching, Ph.D.Thesis, The Middle East Technical University, 137 p.

- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü., 2005, Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate, *Minerals Engineering*, 18, 363-365.
- Tremblay, L., Deschenes, G., Ghali, E., McMullen, J., Lanouette, M., 1996, Gold recovery from sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea, *International Journal of Mineral Processing*, 48, 3-4, 225-244.
- Tükel, C., Çelik, H., İpekoğlu, Ü., Tanrıverdi, M., 1996, Leaching of Ovacık gold ore with cyanide and thiourea, *Changing Scopes in Mineral Processing, Proceedings of the 6 th. International Symposium*, Kuşadası, Turkey, 567-572.
- Tümer, L., 1993, Türkiye altın ve gümüş envanteri, MTA, Rap.No: 198.
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. İ., 1999, Ovacık altın madeni işletmelerinin kimyasal özelliklerinin tespiti ve risk belirlenmesi raporu, Ek.4 , İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 22 s.
- Tyvrin, N.G., Kakovski, I. A., 1969, Autoclave Processes in Non-ferrous Metallurgy, *Metallurgiya, Moscow*, 221-222.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R., Abbruzzese, C., 1998, An innovative thiourea gold leaching process, *Hydrometallurgy*, 48, 113-124.
- Yavuz, N., 2000, Altın madenciliğinde siyanürleme yöntemi, *Standart*, 69-74.
- Yen, W. T., Wyslouzil, D. M., 1986, Pressure oxidation and thiourea extraction of refractory gold ore, *South Africa Inst. of Mining and Metallurgy*, 579-589.
- Yılmaz, E., 1997, Çağların ışıltısı, *Bilim ve Teknik*, 354, 112 s.
- Yılmaz, E., 2002, Altına hücum, *Bilim ve Teknik*, 412, 34.
- Yüce, A. E., 1995, Altın-gümüş içeren sülfürlü bakırlı- pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113s.

- Wen, C. D., 1982, Proceedings XIV. Int. Mineral Processing Congress, Toronto, Canada.
- Zaidi, A., Schmidt, J. W., Simoviç, L., Scott, J., 1987, The Art and Science of Treating Wastewaters from Gold Mines, Annual Operator's Conference, Ottawa, Ontario.
- Zanbak, C., 1997, Altın madenciliği, altın üretim teknolojileri, çevre koruma ve rehabilitasyon uygulamaları, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 36-54.
- Zegarra, C. R., Huyhua, J. C., Gündiler, İ. H., 1988, Extraction of gold and silver from manganiferous silver ores by thiourea leaching, SME-AIME Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 88-174.
- Zhang, H., Ritchie, I.M., La Brooy S.R., 2004, The adsorption of gold-thiourea complex onto activated carbon, Hydrometallurgy, 72, 291-301.
- Zouboulis, A.I., Kydros, K.A., Matis, K.A., 1993, Recovery of gold from thiourea solutions by flotation, Hydrometallurgy, 34, 1, 79-90.

ÖZGEÇMİŞ

Uğur SELENGİL, 1972 Eskişehir (TÜRKİYE) doğumludur. Eskişehir Atatürk Lisesi'ni bitirdikten sonra Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Osmangazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atanmış ve Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında yüksek lisans programına başlamıştır. 1997 yılında “Şlempe Arıtım Tesisi Atığı Kondensatın Özütleme Yöntemi ile Değerlendirilmesi” adlı çalışması ile yüksek lisans programını tamamlamıştır. 1997 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında doktora programına başlamış ancak 1997-1998 yılları arasında askerlik görevini tamamladıktan sonra doktora programına devam etmiştir. Halen Osmangazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.