

**ALTIN GÜMÜŞ İÇEREN SÜLFÜRLÜ BAKIRLI-PİRİT
CEVHERLERİNDEN TIYOÜRE LİÇİ İLE ALTIN VE GÜMÜŞ
KAZANIMI**

46492

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. A.Ekrem YÜCE

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mart 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Nisan 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Güven ÖNAL

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Suna ATAK

Prof.Dr. Bedri İPEKOĞLU

NİSAN 1995

ÖNSÖZ

Üniversite ortamında akademisyenlik bilincinin gerçek ifadesi olan doktora ünvanına ulaşma noktasına uzanan eğitim çizgisinde, bu bilinci kavrayıp erdemlerini taşımaya özen gösterme yolundaki çabalarım için öğrenim hayatımın her kademesinde bana ışık vermiş tüm öğreticilerimin emeklerini anlamına yakışır boyutlara taşımayı onurlu bir görev sayıyorum.

Üniversite eğitimim boyunca öğreticiliği ve doktora tezi çalışmalarında yöneticiliği üstlenerek bu tezi hazırlamamda sağladığı olanaklar ve her türlü yakın destek ve yardımlarından dolayı hocam, Sayın Prof.Dr. Güven ÖNAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın iki yıllık bir süreyle önemli bir bölümünü gerçekleştirdiğim Nevada Üniversitesi, Maden Fakültesi, Kimya ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde öğretim üyesi, Fakülte Dekanı ve bana çalışma olanağı sağlayan, çalışmalarımı yönlendiren Prof.Dr. James L. HENDRIX'e sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca İTÜ Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Suna ATAĞ'a ve tüm Anabilim Dalı elemanlarına, literatür takibi ve temininde yol gösterici olan Prof.Dr. Zeki DOĞAN'a, mineralojik çalışmalarına katkıları ile Sayın Dr. Vecihi GÜRKAN'a, hidrometalurji konusunda öneri ve katkılarıyla çalışma arkadaşım Doç. Dr. Fatma ARSLAN'a, Nevada Üniversitesinden Scott RADER, Lilijiana-Emil MILOSAVLIC ve John WILMOTT'a, numune ve verilerin sağlanmasındaki destekleriyle Eubank Küre Müessesesi Müdürü Sayın Kemal Aydın Çelik'e teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri fedakarlıkları için aileme, işime ve evimde çok özel yeri ve desteğiyle çalışma arkadaşım, sevgili eşim H. Y. İnnisa YÜCE'ye minnet ve teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	
SUMMARY.....	
BÖLÜM.1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM.2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Altın, Gümüş Yatakları ve Mineralojisi.....	3
2.1.1. Altın, Gümüş Yatakları.....	3
2.1.2. Altın, Gümüş Mineralojisi.....	8
2.2. Altın, Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi.....	12
2.2.1. Dünya Altın,Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi.....	13
2.2.2. Türkiye Altın, Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi.....	17
2.3. Altın, Gümüş Cevherlerinin Zenginleştirilmesi.....	20
2.3.1. Fiziksel ve Fizikokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri.....	20
2.3.2. Liç (Kimyasal Çözündürme) İle Zenginleştirme	24
2.3.2.1. Siyanür Liçi.....	25
2.3.2.2. Siyanüre Alternatif Reaktifler.....	35
2.3.3. Liç Çözeltilerinden Au ve Ag'nin Kazanılması.....	38
2.3.3.1. Çinko İle Çöktürme Yöntemi.....	38
2.3.3.2. Aktif Karbon Yöntemi.....	39
2.3.3.3. İyon Değiştirici Reçine Yöntemi.....	41
2.3.3.4. Elektroliz (Elektrowinning) Yöntemi.....	41
BÖLÜM.3. TIYOÜRE LİÇİ.....	42
3.1. Giriş.....	42
3.2. Reaksiyon Kimyası ve Kinetiği.....	46
3.3. Tiyöüre Liçi Parametreleri.....	49
3.4. Endüstriyel Ölçekte Bir Tiyöüre Liç Prosesi Örneği.....	52

BÖLÜM. 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
4.1. Giriş.....	55
4.2. Deneylere Esas Olan Numunenin Özellikleri.....	56
4.2.1. Boyut Dağılım Özellikleri	57
4.2.2. Kimyasal Özellikler.....	58
4.2.3. Mineralojik Özellikler.....	59
4.3. Materyal ve Metod.....	60
4.4. Tiyoüre ile Çözündürme (Liç) Deneyleri.....	64
4.4.1. Ön Liç Deneyleri.....	64
4.4.1.1. Tane Boyutunun Etkisi.....	64
4.4.1.2. Bakır Çözünürlüğünün Etkisi.....	66
4.4.2. Çözünen Bakır Ayrıldıktan Sonra Tiyoüre Liçi Deneyleri.....	70
4.4.2.1. Bakır Çözünürlüğünün Etkisi.....	71
4.4.2.2. pH'nın Etkisi.....	75
4.4.2.3. Oksitleyici Olarak Demir Sülfat'ın Etkisi.....	79
4.4.2.4. Sodyum Sülfidin Etkisi.....	84
4.4.2.5. Tiyoüre Konsantrasyonunun Etkisi.....	86
4.4.2.6. Liç Süresi Değişiminin Etkisi.....	91
4.4.3. Doğrudan Tiyoüre Liçi Deneyleri.....	93
SONUÇLAR.....	101
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ	114

Ö Z E T

Bu çalışma kapsamında, altın içeren Küre sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün kazanılma olanakları araştırılmıştır. Siyanüre alternatif tiyoürenin liç kimyası, kinetiği ve uygulama çalışmaları incelenerek, sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerine uygulanabilirliği, laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır. Ayrıca tiyoüre liçinden elde edilen sonuçlar, uygulamalarda kullanılan değerlerle yapılan siyanür liçi sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Küre sülfürlü bakırlı-piritli cevherleri üzerinde tiyoüre ile yapılan ilk araştırma niteliğindeki bu çalışmada, kullanılan cevher, 19.47 g/t Au ve 15.5 g/t Ag ve yüksek silis oranıyla, bölgede ender olarak karşılaşılabilecek kuvarsca zengin masif sülfürlü cevherleşme zonunu temsil etmektedir.

Altın ve gümüşün kazanılmasına yönelik olarak, cevherde çözünen bakırın ayrılmasından sonra ve doğrudan tiyoüre liçi yapılmıştır. Liç parametrelerinin çözünme verimlerine etkilerinin araştırıldığı deneylerde, cevherde bulunan bakırın % 5-8 arasında çözüldüğü, çözeltideki bakır iyonlarının tiyoüre tüketimini etkilediği belirlenmiştir. Çözünen bakırın ayrılması amacıyla yapılan seyreltik sülfürik asit-demir sülfat ile çözüldürmede, asit konsantrasyonunun bakır çözünmesi üzerinde fazla etkili olmadığı, buna karşılık demir sülfat konsantrasyonunun artmasıyla çözünürlüğün azaldığı saptanmıştır.

Çözünen bakırın ayrılmasından sonra yapılan tiyoüre liçi sırasında, çözeltiye geçen bakır oranının % 0.5-1.9 arasında olduğu bu grup deneylerde, altın çözünürlüğü % 40-42 olarak tesbit edilmiştir.

En uygun tiyoüre liçi koşullarının saptanması için reaktif konsantrasyonu, çözelti Eh-pH değerleri, redoks potansiyelinin kontrolü ve liç süresi gibi parametreler araştırılmıştır. % 69.1 maksimum altın çözünürlüğüne; 10 g/l tiyoüre, 0.05 M demir sülfat, 0.05 M sodyum sülfat konsantrasyonlarında, başlangıç pH=1 ve Eh =280 mV civarında, 4 saatlik liç süresi sonunda ulaşıldığı saptanmıştır. En iyi altın çözünürlüğü için tiyoüre tüketimi 19.6 kg/t olarak hesaplanmıştır.

Cevhere doğrudan tiyoüre liçi uygulamasında, % 58.4 maksimum altın çözünürlüğü için tiyoüre konsantrasyonu 15 g/l olarak bulunmuştur. Altın çözünürlüğünün % 10 civarında düştüğü bu grup deneylerde tiyoüre tüketimi 34.4 kg/t mertebelerine çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, bakır iyonlarının tiyoüre tüketimini arttırdığı görülmektedir.

Doğrudan liç uygulamasında, kademeli reaktif ilavesiyle maksimum altın çözünürlüğü % 83'e çıkmakta, ancak tiyoüre tüketimi de artarak 55 kg/t seviyesine yükselmektedir. Liç çözeltisinde kalan tiyoürenin yeniden kullanılması halinde % 73 altın kazanma verimi gerçekleşmekte, ancak iki kademede kullanılabilen liç reaktifi, ikinci kademe sonunda tümüyle tüketilmiş olmaktadır.

S U M M A R Y

GOLD AND SILVER EXTRACTION WITH THIOURE ON GOLD, SILVER CONTAINING AURIFEROUS SULFIDIC COPPER ORES

Gold is the first metal to attract the attention of man for aesthetic as well as commercial purpose, and it has continued to be a commodity of considerable demand in today, because of its unique physical and chemical properties. The first working of gold data back to the late stone age; all the earliest civilizations were familiar with gold. It is likely that gold wetting by mercury (amalgamation) was known in 1000 BC, although it was not commonly used as a commercial gold recovery process until much later. In Turkey around 700 BC, the first gold coins were produced but it was only after a process for fire refining of gold was developed in 560 BC that pure gold coins were minted. Alloying of gold and silver was known to the Egyptians as early as 500 BC. Under the historical development, many countries and civilizations were met with unchangable values of precious metals, predominantly with gold, silver.

Although the early treatment of gold ores were almost totally involved with gravity separation, physicochemical and chemical processes were more pronounced and several techniques also were established by the time. In 1867 Rae (USA) patented a process for cyanide leaching of gold and silver ores although this was never used. The cyanidation process as it is now known, was patented between 1887 and 1888 by McArthur and the Forrest brothers, and was rapidly developed into a commercial process, first at Crown Mine (New Zeland) in 1889. The technology spread rapidly and was used at Robinson Deep (S.Africa) in 1890, Consolidated Mercur (Utah,USA) and Calumet (California,USA) in 1891, El Ore (Mexico) in 1900, and La Belliene (France) in 1904.

The characteristics of an ore deposit and its mineral assemblages determine the mining methods, extraction process requirements and, in particular, the performance of all chemical process involved in precious metals extraction.

For this reason, the mineralogical properties and concentration characteristics of gold ores and also treatment products of most importance to the process engineers and hydrometallurgists, are as follows;

- Gold ore grade, and composition,
- Liberation characteristics of all valuable minerals,
- Gold mineral type, and grain size distribution,
- Concentrations of any other valuable minerals.

Native gold, gold tellurides and gold-bearing sulfides are the major economic sources of gold. Among the sulfides, pyrite and arsenopyrite are the most important, followed by chalcopyrite, galena and sphalerite. Native gold is also found in association with pyrrhotite, quartz, carbonates, carbonaceous matter and many other minerals. Several gold ore deposits, containing the above minerals individually or combined some of them, are classified as refractory when a significant portion of the gold cannot be extracted efficiently.

According to the an analysis of the extraction methods used for primary gold recovery in 1989, it is indicated that more than 94 % of gold was recovered with leaching as well as gravity concentration or an intermediate flotation step. Where the gold and silver bearing ores amenable to the direct cyanidation, they are called free-milling ore. As world reserves of higher grade and free- milling precious metal ores are becoming depleted, efforts are being made to develop new technologies.

The other 6 % of production came from plants that used a pre-treatment step before the application of classical gold recovery techniques because of poor gold extraction and high reagent consumption. Although the ratio of refractory ores does not seem enough high, it is gaining more important attention in gold metallurgy. The need to treat increasingly low grade and/or refractory gold ores and the continuing search for improvements in the economics of existing operations has led to several developments and innovations in gold extraction metallurgy during the last two decades.

Processes for the extraction of Au and Ag in terms of hydrometallurgical base have improved dramatically over the years. Cyanide the oldest one, has been recognized for long time as a powerful lixiviant for Au and Ag, forming very stable cyano complexes with both metals. Although the process is so simple, efficient and inexpensive, in fact, cyanide solutions are toxic and must be handled carefully to avoid damaging the environment. In cyanidation, cyanide solution is not efficient in leaching certain classes of gold ores which are considered refractory to cyanidation. Because of this limitation and increasingly stringent pollution control regulations, use of lixiviant other than cyanide for the recovery of Au and Ag has received considerable attention during the past two decades. Among them the use of thiourea (TU), chlorine, thiosulfate, bromine and iodine are being seriously investigated.

In this investigation, the extraction of gold from auriferous sulfidic copper ores of Küre Region was studied by using thiourea as an alternative process to cyanidation. TU leaching results on auriferous sulfidic copper ores were presented here including the fundamental of thiourea leaching system.

Thiourea leaching of gold and silver was initially discussed by Plaksin - Kozhukova, 1941, and has attracted the interest of metallurgists since early 1960's. The literature contains several studies concerning different aspects of thiourea leaching. Previous research studies can be classified in to three groups:

- 1) The fundamentals of thiourea leaching based on chemistry and hydrometallurgy,
- 2) Laboratory and pilot plant tests to develop a thiourea process for treating ore and high grade precious metals bearing ores and concentrates,
- 3) Small scale industrial application studies.

The extraction of gold and silver by thiourea is a viable alternative to cyanidation in specific instances. Its basic advantages over cyanidation can be summarized below:

* TU leaching is carried out under acidic conditions, Au and Ag can be recovered from materials which are unstable in alkaline solutions and/or react directly with cyanide,

- * TU is compatible with small quantities of dissolved metals such as copper and iron,
- * TU is only slightly toxic as its ultimate degradation products are elemental sulphur and cyanamid, a material which can be used as a fertiliser, and
- * Leaching kinetics of thiourea is approximately five times faster than cyanidation.

An attempt has been made in this research to determine TU leaching parameters for auriferous sulfidic copper ores. Experimental works subjected in this thesis, were performed on a sample of 100 % to minus 0.038 mm. The ore sample used in the experimental work, which was taken from Küre Aşıköy deposit, assayed 19.47 g/t Au, 15.5 g/t Ag and 1.45 Cu.

From size determination and fractional contents, it was seen that gold and copper contents slightly increase by increasing mesh of ore. The reduction of particle size caused higher dissolution rates such that below 38 mikrons of material size, the dissolution recovery of gold and silver was 49.4 % and 22.6 % respectively.

Numerous bottle roll thiourea leach tests as well as several open-beaker tests were conducted to determine the effects of the various parameters on gold and silver extraction and reagent consumption. During the tests, treated samples, in dilute sulphuric acid-ferrous sulphate solution, to remove dissolved copper from solution, and untreated samples were used.

At the end of the leaching steps, the slurries were filtered, washed with water and dried leach residues were analyzed for Au and Ag, using fire assay and for copper using inductively coupled plasma spectrophotometry. Excess thiourea in the solutions was determined with a mercuric nitrate titrant and diphenyl carbazide indicator. All pH-Eh measurements were done by using an Oregon, EA-940 expandable ion analyzer. Potential values were reported with respect to silver-silver chloride (4M) electrode.

Before thiourea leaching of the treated ore; several parameters including degradation of reagent, Eh-pH changing, influences of copper ions which would be reacted with thiourea and caused reagent consumption, and oxidant concentration were investigated.

The presence of Cu^{+2} ions in the solution above 10 mg/l was found to severely affect the consumption of thiourea via dissolution of the reagent. The dissolution rate of copper from the ore was found to be between 5.7 and 8.0 % under various sulfuric acid and ferrous sulfate concentrations. It was observed that while the acidity of the solution did not have a marked effect on the dissolution, an increase in the ferrous sulfate concentration reduced the dissolution of copper.

Optimum copper dissolving conditions were determined by using 0.05 M sulfuric acid and 0.05 M ferrous sulfate concentration in solution having initial pH of around 1.0 and redox potential between 280 and 300 mV with eight hours of dissolving time.

Copper dissolution on three stage leaching step which included dilute sulfuric acid-ferric sulfate, water and thiourea leaching was investigated. It was found that the copper dissolution during thiourea leaching is between 0.5 and 1.9 %, while 6.4-7.5 % of total copper is dissolved in the first stage.

After the removal of copper ions from solutions end of the second stage, 24 hours thiourea leaching with two different concentrations (0.13M-0.39 M) were carried out. It was seen that gold dissolution recoveries are maintained around 40-42 % in these tests while there was no significant dissolution of silver.

Degradation of acidified thiourea solution with adding of different amounts of ferric sulfate was determined. The addition of the ferric ion into the solution acidified solution gives a characteristics red color defining the complex formation of thiourea and ferric ion. On the other hand ferric ions play very important role for oxidizing of thiourea to formamidine disulfite in certain levels. In our experimental conditions, efficient ferric sulfate concentration in order to oxidizing of thiourea was determined between 7.5 and 10 g/l values.

After optimizing of thiourea concentration, leaching time and influence of sodium sulfite due to the preventing of excess thiourea degradation, maximum gold dissolution with 69.1 % recovery was obtained while thiourea consumption is around 19.6 kg/t of ore.

During all tests it was observed that of certain amount of thiourea remains in the solution. These remaining values of thiourea in solution are approximately half of initial thiourea amounts. In order to use the unreacted reagent, a multistage leach was setup. Three stages of fresh leach solution were introduced to the individual leach residue to determine of maximum gold dissolution, and two stages pregnant solution were introduced to fresh sample. During these tests with untreated ore sample, even though gold dissolution recovery increased up to 83.4 %, thiourea consumption also increased up to 55.4 kg/t of ore end of three stages.

By combining of theoretical considerations and experimental results from this research, it was concluded that direct thiourea leaching process will be uneconomical in comparison with thiourea leaching on treated sample while the latter has numerous advantages over the former.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Türkiye gündeminde son beş yıldır önem kazanan, özellikle yabancı yatırımcılar tarafından yatırım yapılabilecek bir alan olarak değerlendirilen altın, gümüş gibi kıymetli metallerin varlığı, artık tartışılmayacak boyutlarda açıklık kazanmıştır. Yıllardır M.T.A tarafından kısıtlı koşullarda yapılan arama çalışmalarında varlığı belirlenmiş küçükü büyüklü bir çok altın, gümüş yatağı, yabancı şirketlerce yapılan yoğun arama çalışmaları sonucunda, bugün işletme çalışmalarının başlatılabileceği noktaya ulaşmıştır.

Altın, gümüş gibi kıymetli metallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan Siyanür Prosesinin ciddi boyutlarda çevre kirliliğine neden olduğu savına karşılık, çeşitli çözümler üretilmektedir. Proses sonunda ortaya çıkan siyanürlü atıkların doğal ve kimyasal yöntemlerle nötralizasyonu yanı sıra, kirletici-zehirleyici etkileri daha düşük (veya olmayan) alternatif reaktifler üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

Bu tez kapsamında, Küre sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün kazanılması araştırılmıştır. Bugüne kadar tiyoüre ile gerçekleştirilen araştırmalarda, sülfürlü cevher ve konsantreler üzerinde, çeşitli ön işlemlerden sonra tiyoüre liçi uygulanmıştır. Bu çalışmada ise, cevher üzerinde hiç bir ön işlem uygulanmadan doğrudan tiyoüre çözündürmesi ve sonuçları araştırılmıştır.

Bugüne kadar yapılan araştırmalar, tiyoüre liçi sonunda altın ve gümüşün çözünme mekanizmasını ortaya çıkarmıştır. Ancak cevherlerin yapısında bulunan bakır gibi baz metallerin, çözünme sırasındaki davranışlarını belirleyen araştırmalar henüz yetersiz düzeydedir. Tiyoüre çözündürmesinde, cevherin mineralojik yapısı da büyük önem taşımaktadır. Literatürde, cevher özelliğinin etkilerini belirleyen araştırmaların eksikliği de görülmektedir.

Bakır mineralini, çözünürlüğü düşük olan kalkopiritin oluşturduğu cevherlerde, çözünürlük oranı ve reaktif tüketimini arttırıcı etkilerin araştırılması gerekmektedir. Bu araştırma kapsamında, Küre sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, özellikle bakırın etkisi açısından incelenmiş ve tiyoüre ile doğrudan çözündürme koşullarının araştırılması ile literatüre katkıda bulunan sonuçlar elde edilmiştir.

Beş bölümden oluşan tezin, birinci bölümünde giriş ve amaç, genel bilgiler adı altında sunulan ikinci bölümünde altın, gümüş oluşumları, mineralojisi, Dünya ve Türkiye potansiyelleri, üretim ve tüketim değerleri incelenmektedir. Altın, gümüş içeren cevherlerden, bu metalleri zenginleştirme yöntemleri olarak, fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal prosesler, genel hatları ile tanıtılmakta, ağırlıklı olarak kimyasal zenginleştirme (Liç) yöntemleri incelenmektedir. Liç reaktifleri olarak, siyanür ve alternatif liç reaktiflerinin, reaksiyon kinetiği ve kimyası, uygulama örnekleriyle verilmektedir.

Üçüncü bölümde, tezin konusunu oluşturan Tiyooüre liçi ile ilgili olarak günümüze kadar gerçekleştirilmiş araştırmalar özetlenerek, liç kinetiği , kimyası ve liç işleminde etken parametreler ayrıntılı olarak incelenmekte ve Avusturalya'da bir antımuın işletmesinde uygulanan tiyoüre liç prosesi, endüstriyel uygulama örneği olarak tanıtılmaktadır.

Laboratuvar ölçeğinde deneysel çalışmaları kapsayan dördüncü bölümde, altın, gümüş içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherleri üzerinde tiyoüre liçi koşulları araştırılmakta ve sonuçlar tartışılmaktadır. Cevherde mevcut çözünen bakırın uzaklaştırılmasından sonra uygulanan tiyoüre liçinde, reaktif konsantrasyonu, oksidasyon reaktifi, ortam pH ve Eh değerleri, liç süresi gibi parametrelerin, altın, gümüş çözünürlüğü üzerindeki etkileri, literatür bilgileri ile mukayeseli olarak araştırılmakta, ayrıca kademeli liç uygulaması koşulları belirlenerek sonuçları irdelenmektedir.

Beşinci bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Altın, Gümüş Yatakları ve Mineralojisi

2.1.1. Altın, Gümüş Yatakları

Dünyada bilinen altın-gümüş yataklarının sınıflandırmaları "Oluşum şekli" ve "Bulunuş şekli" ne göre yapılmaktadır. Dünya ölçütlerinde kabul görmüş, oluşum şekline dayalı bir sınıflandırmaya göre altın yatakları üç ana grupta toplanmaktadır[1,2,3].

Birincil (Primer-Endojenetik) Yataklar: Bu yataklanma biçiminin tanımlanmasında kullanılan başlıca kriterler, oluşum derinliği, oluşum sıcaklığı, ve cevherin sülfür içeriğidir. Bu kapsamda altın-kuvars ve altın-kuvars-sülfür birliği olarak bilinen, orta ve çok derinlerde, orta ve aşırı sıcaklık koşullarında oluşmuş iki tip yataklanmadan sözedilebilir. Bu oluşum içerisinde cevherleşme; yatay veya merceksi bir yapıda, tekdüze uzunlukta damar şeklinde veya damar ve küçük damarcıkların kombinasyonu biçiminde görülmektedir. Dissemine dağılımlı veya cevher içinde belirli bölgelerle yığılmış mineralizasyonlar bu tür yataklanma biçiminin karakteristiğidir.

Altın-kuvars tipi yataklarda; cevher, masif ve iri taneli kuvars agregalarından oluşur. Bu yapı içerisinde az miktarda (% 1-5) pirit ve arsenopirit gibi mineraller izlenmektedir. Altın düzensiz bir dağılım içinde, yer yer kısmi zenginleşme göstermektedir. Bu tür yataklara örnek olarak; Bağımsız Devletler Topluluğunda Uzbekistan, Güney Verkhoyan Enisey Dağ Kuşağı; Hindistan'da çalışma derinliği 3300 metreden fazla olan "Kolar Altın Yatağı", Kanada "Yellowknife", USA "Mother Lode", Avusturalya "Great Boulder", "Bendigo" ve "Ballarat" oluşumları sayılabilir.

Altın-kuvars-sülfürlü tip oluşumlardaki mineral kompozisyonu değişimi, altın-kuvars oluşumlarına göre daha fazla çeşitlilik göstermektedir. Bu tür oluşumlarda damar dolgu şeklinde izlenen sülfürlü minerallerin miktarı % 15-30 arasında değişmektedir. İzlenen mineraller pirit ve arsenopirit başta olmak üzere, kurşun, çinko, bakır sülfürler, gümüş ve antimuan sülfotuzları, bizmut mineralleri ve tellürlerdir. Bu tür yataklarda altın; serbest halde ve/veya sülfürler içinde çok ince dağılımlı kapanımlar halinde bulunmaktadır. Ural'larda "Beryozovskoye", "Kochkarskoye", Altay-Sayan cevher kuşağı; USA "Homestake", Kanada "Porcupine" ve Brezilya "Morro-Velho" altın oluşumları bu türün örnekleridir.

Altın-kuvars ve altın-kuvars-sülfür birliği olarak tanımlanan iki tipteki oluşumlar, ekonomik önemi çok yüksek , ve aynı zamanda plaser yataklar için kaynak olan cevherleşme tipleridir.

Yoğun volkanik ve yarı volkanik aktivite alanlarında "Sığ Derinlik Altın Oluşumları" olarak tanımlanan yataklanma biçiminde, karakteristik olarak ince taneli kalsedon, kuvars, düşük oranlarda sülfürler, gümüş sülfotuzlar içeren ve uniform olmayan altın kompozisyonu ve morfolojisi görülmektedir. Sülfürler, sülfotuzlar ve tellürlerin değişik oranlardaki bileşimlerine göre; altın-gümüş, altın-gümüş-antimuan, altın-arsenik-antimuan, altın-gümüş-kurşun-çinko, altın-tellür ve altın-selen içeren türde oluşumlar da bulunmaktadır. Bunlar için, Bağımsız Devletler Topluluğunda "Baykal Gölü civarı", "Ermenistan"; Amerika Birleşik Devletleri'nde "Cripple Creek", "Comstock", "Goldfield", Japonya ve Endonezya'daki yataklar sayılabilir. Yüksek altın içeriklerinden dolayı bu tipteki yataklar ekonomik olarak çalıştırılmaktadır.

Altın içeren birincil sülfür cevherleşmeleri de birincil yataklar içinde değerlendirilmektedir. Bu oluşumlar; bakırlı piritler, çinkolu piritler, ve polimetalik sülfürler içeren pirit yatakları; bakır-nikel; bakır-molibden; ve kurşun-çinko oluşumları ile temsil edilirler. Bu yataklarda altın; sülfürler içinde çok ince dağılımlı, demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler bünyesinde kapanımlar içinde bulunur ve genellikle yan ürün olarak kazanılır.

İkincil (Sekonder-Ekzojenetik) Yataklar : Sülfürlü cevherleşmeler içinde karşılaşılan oksitli zonlar ve plaser yataklar bu türün seçkin örnekleridir. Altın içeren oksitli zonlar; sülfürlü cevherleşmenin atmosferik koşullar altında doğal liçi sonucu oluşur. Oluşum mekanizmasıyla örnekleri çok iyi bilinen bu tür yataklar günümüzde ekonomik olarak işletilmemektedir.

Plaser yataklar; nehir veya akıntı plaserleri, kalıntı plaserler, kumsal plaserler, buzul tipteki plaserler olarak tanımlanırlar. Bu yataklar birincil altın oluşumlarının; rüzgar, nehir aktiviteleri, ve diğer hava koşullarının fiziksel ve kimyasal etkileriyle dağılımları ve uygun koşullarda depolanmaları sonucu oluşurlar. Bir çok plaser altın yatağında yaygın metalik altın boyutu, 0.5-4.0 mm olarak izlenmiştir. Altın'a ilave olarak, manyetit, ilmenit, kalay ve tungsten mineralleri gibi ağır mineraller plaser yataklarda konsantre olmuştur.

Bu tür yataklar; Bağımsız Devletler Topluluğunda "Urallar", "Batı Sibirya", "Baykal civarında" ve "Lena Bölgesinde" bulunmaktadır. Amerika'da "Alaska", "Kaliforniya", ve Batı eyaletlerinde büyük yataklar çalışılmıştır. Ayrıca Avusturalya, Yeni Zelanda, Kanada, Orta ve Güney Afrika'da örnekleri vardır. Dünya altın üretimi içinde bu tür yatakların oranı hızla azalmakta, ancak hala bir çok ülkede ekonomik önemi olan işletmeler bulunmaktadır.

Metamorfik İkincil (Ekzojenetik) Yataklar : Bu yataklar uranyum-altın, altınlı demir ve konglomeralar ile temsil edilirler. Güney Afrika'daki "Witwatersrand", Brezilya'daki "Jakobina", ve Kanada'daki "Blind River" bu tip yatakların en önemli örnekleridir.

Dünyanın en büyük altın yatağı olarak bilinen Witwatersrand yatağının plaser tabakası 10 km den uzun ve 0.3-3.0 m kalınlıktadır. Bu tabaka; ince kuvars taneleri, pirit ve diğer minerallerle çimentolanmış süt beyazı kuvarsdan oluşmuştur. Bu yapı içinde altın; tümüyle sülfürler içinde 1-100 mikron kalınlığında çok ince bir tabakalaşma göstermektedir. Altın'a ek olarak platin grubu minerallerin de gözlendiği madende 4000 m derinlikte çalışılmaktadır.

Gümüş Yatakları:[1,2]

Yaygın olarak altın yatakları içinde gözlenen dissemine dağılımlı gümüş yataklarında, gümüş; cevherin mineral kompozisyonlarına bağlı olarak, içeriği ve mineral çeşitliliği yönünden farklılıklar gösterir. Altın-kuvars cevherleşmesinde gümüş; büyük oranda elektrüm şeklinde, veya altın ve gümüş tellürler olarak konsantre olmuştur. Altın içeren sülfürlü cevherlerde ise nabit gümüş, elektrüm ve tellürlü bileşiklerinin yanı sıra arjantit ve gümüş sülfotuzları da izlenir. Nabit gümüşün bulunduğu gümüş oluşumları, gümüş-arsenik, gümüş-galen, gümüş-altın, ve gümüş-kalay birlikteliği şeklinde izlenmektedir. Bu tür oluşumlar; 500 g/t'dan 20-30 kg/t'a kadar değişen gümüş içerikleri ile dünya rezervleri içinde % 10 civarında bir paya sahiptir.

Gümüş-arsenik oluşumunda; nabit gümüş, antimuanlı gümüş sülfotuzları ve gümüş-arsenik mineralleri; nikel, kobalt ve bizmut'un yanı sıra, bazı örneklerde olduğu gibi pitblend ile birlikte izlenir. Bu tür cevherleşme için kobalt yatağı olarak; "Great Bear Lake"-Kanada, "Joachimsthal"-Çekoslovakya, "Schneheberg"-Almanya örnekleri sayılabilir. Kalsit damarları içinde nabit gümüşün hakim olduğu, Norveç'deki "Consberg" yatağı da bu tür oluşuma çok benzeyen bir örnektir.

Gümüş-galen oluşumunda gümüş; antimuan, ve arsenik sülfürler içinde veya gümüş tellür olarak bulunur. Bunlara eşlik eden belli başlı mineraller ise; demirli arjantit (argentiferous), kalkopirit, sfalerit ve pirittir. Bağımsız Devletler Topluluğunda "Verkhoyana-Kolymskii" bölgesi, "Baykal" civarı; Meksika'da "El Potosi", "El Ore"; Peru'da "Huanchaka", "Colquivirca"; ve Almanya'da "Freiberg" deki cevherleşmeler bu türün örnekleridir.

Gümüş-altın birliği halinde izlenen oluşumlar; genç volkanik kuşaklarda, ve yüzeye yakın derinliklerde gözlenir. Yaygın olarak bulunan mineraller; gümüş sülfür (arjantit), antimuan sülfürlü gümüş, nabit gümüş, elektrüm, altın ve gümüş tellürdür. Bilinen örnekleri; ABD'de "Tonopah", "Comstock"; Japonya'da "Konoman", "Titoshi"; Meksika'da "Pachuka"; Çekoslovakya'da "Kremnitska"; Bağımsız Devletler Topluluğunda ise "Okhotsk-Chukotka" volkanik kuşağında yer almaktadır.

Gümüş kalay oluşumları içinde gümüş; kalay ve kasiteritin sülfotuzlarının bileşimi olan stannit-gümüş sülfürler formasyonu ile karakterize edilir. Bu tür oluşumlara Bolivya'da "Potosi", "Oruro", "Chocaya", Arjantin'de "Pirkitas" cevherleşmeleri tipik örnekler olmaktadır.

Başlıca mineralleri bakır, nikel ve demir sülfürlerin oluşturduğu yataklanma biçiminde empürite olarak izlenen gümüş, çoğunlukla bakır bünyesinde nabit gümüş olarak, ayrıca elektrik ve gümüş tellür bileşimlerinde de izlenmektedir. Bu tür yataklara tipik örnek olarak Sudbury-Kanada verilebilir. Ayrıca Bağımsız Devletler Topluluğu ve Avustralya'da da bazı örnekler vardır.

Dissemine yapıları bakır-molibden sülfürlü cevherleşme türü, düşük gümüş içeriği ile karakterize edilir. Gümüş içeriğinin düşük olmasına karşın büyük miktarlardaki rezerv ve üretim değerleri ile bu tür yataklar endüstriyel önem taşımaktadır. Başlıca mineraller olarak kalkopirit, pirit, bornit, sfalerit, galen, ve nabit gümüşün bulunduğu bu türdeki yataklar için Bingham-Butte-Ely -USA, Ermenistan, Kazakistan ve Orta Asya cevherleşmeleri örnek verilebilir.

Urallarda, Altay cevherleşme kuşağında, Kanada ve Avustralya'da örnekleri olan gümüş içeren bir cevherleşme tipi de bakır-çinko-kurşun-pirit birlikteliği olarak izlenmektedir. Urallarda ki piritik cevherleşmede gümüş, primer oluşumlu sülfür-pirit cevherleşmesinin üzerine sekonder getirilmiş bakır-kurşun mineralizasyonu içinde artmaktadır. Altay daki cevherleşmede demir sülfürler içinde dissemine dağılımlı nabit gümüş oluşumuna ilave olarak, gümüş tellürit ile bakır, kurşun ve çinko sülfürler içinde değişik oranlarda gümüşün sülfotuzlu bileşiklerine de rastlanmaktadır.

Gümüş içeren çinko-kurşun yatakları, gümüş üretiminde önemli kaynaklardan biridir. Bu tür yataklarda gümüş mineralizasyonunun düzensiz dağılımlı olması, değişik jeolojik yapıların bir ifadesi olarak tanımlanmaktadır. Dünyadaki çok sayıda örneklerde, gümüş daha çok galen içinde yer almakta, bu oluşumun daha sonraki evrelerini içeren formasyonlarda ise, nabit gümüş oluşumu görülmektedir.

2.1.2. Altın, Gümüş Mineralojisi

Altın ve gümüş içeren mineraller cevher mikroskobu altında yüksek reflektiviteleri, karakteristik renkleri ve düşük sertlikleri gibi seçkin optik özellikleri ile, kolayca tanımlanabilirler. Periyodik cetvelde, IB sırasında, geçiş elementleri olarak tanımlanan altın, gümüş ve bakır, farklı renk ve paramanyetiklik özellikleri yanı sıra metalik halde iken çekilebilme, dövülebilme ve mükemmel ısı ve elektrik iletkenlik değerleri gibi çok belirgin şekilde ayırtedilen fiziksel özelliklere sahiptirler. Altın ve gümüş, kimyasal bağ oluştururken, atomik düzenlerinde "d" konfigürasyonlarında elektron kullanma önceliği ile diğer elementlere göre daha kolay bileşik oluşturabilmektedirler. Altının üç değerlikli bileşiklerinde kovalent tipte kimyasal bağlanma izlenmektedir. Geçiş elementleri olarak tanımlanan altın, gümüş ve bakıra ait bazı özellikler çizelge 2.1'de verilmektedir[1,2,3].

Çizelge.2.1. Altın, Gümüş ve Bakır'ın Bazı Özellikleri[2,3]

	Cu	Ag	Au
Elektron Konfigürasyonu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Metalik Çap, pm	128	144	144
Kovalent Çap, Å ⁰	1.17	1.34	1.34
Atomik Çap, Å ⁰	1.57	1.75	1.79
Atom Numarası	29	47	79
Atom Ağırlığı	63.5	107.9	197
Yoğunluk, (300 ⁰ K)	8.96	10.5	19.3
Kaynama Noktası,(⁰ K)	2 836	2 436	3 130
Ergime Noktası,(⁰ K)	1 357	1 234	1 337
İyonlaşma Enerjisi, kJ/mol	745	731	890
Elektrot Potansiyeli, V			
M ⁺ (aq) + e ⁻ ——— M(s)	0.522	0.800	1.68
M ⁺² (aq) + 2e ⁻ ——— M(s)	0.337	1.39	—
M ⁺³ (aq) + 3e ⁻ ——— M(s)	—	—	1.42
Oksidasyon Basamağı *	+1; +2	+1; +2	+1; +3

* Yaygın Oksidasyon Basamakları Koyu Baskılı Olarak Verilmiştir.

Altın doğada genel olarak nabit (metalik) halde, nadiren de Ag, Cu; Hg, Bi, Te bileşikleri olarak veya sülfür ve selenli mineraller halinde bulunur. Doğada bulunuş çokluğuna göre önemli olan altın mineralleri, özellikleri ile aşağıda sıralanmaktadır.

Nabit (Metalik) Altın (Au): Genelde safsızlık olarak az miktarda gümüş içerir. Gümüş içeriği bazı örneklerinin dışında %1 den % birkaçı kadar değişir. Ayrıca bakırlı altın, palladyumlu altın ve bizmutlu altın gibi bileşikleri de bilinmektedir. Rengi tipik kırmızımsı sarı, sertliği (Mohs) 2.5-3.0 ve özgül ağırlığı 15.6-18.3 (saf altında 19.3) g/cm³ arasında değişmektedir. Nabit altın, doğada, iğnemsî, lifli, balık pulu veya ince tel yumağı ve ince film tabakası şekillerinde bulunmaktadır. Daha çok plaserler içinde, külçe (nugget) olarak adlandırılan iri tanelere de rastlanmaktadır.

Elektrum (AuAg): Ortalama % 35-45 gümüş içeren bir altın-gümüş izomorfudur. Kübik sistemde, uçuk sarıdan gümüş beyazına değişen renklerde izlenir. 2-3 sertliğe ve 12-15 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. Nabit altından daha az miktarlarda bulunmaktadır.

Kalaverit (AuTe₂): % 43.6 Au, % 56.4 Te bileşiminde monoklinik sistemde kristallenmiştir. Pirinç sarıdan, gümüş beyazına değişen renklerde; 2.5-3.0 sertliğe ve 9.1-9.4 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. Kristalin yapılarda, küçük taneli agregalar halinde bulunur. Nabit altın, elektrum ve diğer tellürlerle birlikte izlenir. USA, "Cripple Creek" ve "Calgoorlie", Avusturalya'daki yataklarda, Krennerit ve Silvanit mineralleri ile birlikte bulunmaktadır.

Krennerit [(Au,Ag) Te₂]: Moleküler yapıda, altının gümüşe oranı 2.7 dir. % 32.99 Au, % 7.22 Ag, ve % 59.79 Te içerir. Ortorombik sistemde kristallenen mineralin sertliği 2.5 ve özgül ağırlığı 8.62 g/cm³ dir. Çok küçük agregalar ve bireysel kristaller halinde, nabit altın ve gümüş ve tellürlere eşlik eder.

Silvanit (Au₅AgTe₄): % 24.19 Au, % 13.22 Ag, ve % 62.59 Te bileşimindedir. Monoklinik sistemde kristallenmiş silvanit mineralinin yeni kırılmış kristallerinde gümüşü beyaz renk hakimdir. Mohs sertliği 2, ve 8.07-8.24 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. İri taneli agregalar veya dentiritik yapılarda, sıklıkla ikizlenmiş kristallerine rastlanır.

Petzit ($AuAg_3Te_2$) : % 25.5 Au, % 42 Ag, ve % 32.5 Te bileşimindedir. Kübik sistemde, kurşuni griden çelik grisine değişen renklerde izlenir. 2.5-3 sertlik ve 9.1 g/cm^3 özgül ağırlığa sahiptir. Altın-gümüş yataklarında çoğunlukla Hessit ve diğer tellürlü minerallerle birarada izlenir.

Ekonomik olarak işletilen yataklarda, sıklıkla izlenen altın içeren minerallerden önemlileri çizelge.2.2' de verilmiştir[1,4].

Çizelge.2.2. Ekonomik Olarak İşletilen Altın Yataklarında Bulunan Altın Mineralleri

Orijinal Adı	Türkçe Adı	Kimyasal Formülü
Native Gold	Nabit Altın	Au
Electrum	Elektrum	(Au,Ag)
Cuproauride	Bakırlı Altın	(Au,Cu)
Porpezite	Porpesit	(Au,Pd)
Maldonite	Maldonit	Au_2Bi
Calaverite	Kalaverit	$AuTe_2$
Krennerite	Krennerit	(Au,Ag) Te_2
Montbrayite	Montbreyit	(Au,Sb) $_2Te_3$
Petzite	Petzit	$AuAg_3Te_2$
Sylvanite	Silvanit	(Au,Ag) Te_4
Koskovite	Koskovit	$AuCuTe_4$
Nagyagite	Nagyasit	$AuPb_5(Te,Sb)_4S_5$
Fishchesserite	Fişçeserit	$AuAg_3Se_2$

Kaynak "Canadian Inst. of Metall. Bull. (CIM), Casparini,G., March,1983"

Gümüş ise doğada nabit (metalik) gümüş ve onun Au, Cu, Hg, ve Sb ile oluşturduğu arametale bileşikler ve sülfürler, sülfotuzlar, tellürler, selen ve halojenlerle oluşturduğu bileşikler halinde bulunmaktadır. Gümüş, sülfür yataklarının büyük bir bölümünde, galen, kalkopirit ve pirit içinde bir kaç mikrondan bir kaç yüz mikrona varan tane büyüklüklerinde izlenir.

Gümüş yataklarında sıklıkla rastlanan gümüş minerallerinden önemlileri Çizelge 2.3' de verilmektedir[1,4]. Ekonomik olarak değerlendirilebilen yataklarda rastlanan bazı gümüş minerallerinin özellikleri aşağıda açıklanmaktadır.

Nabit (Metalik) Gümüş: Saf gümüş halinde, % 10'a kadar altın içerir şekilde veya bakırlı gümüş, antimuanlı gümüş gibi değişik yapılarda izlenir. Kübik sistemde, 2.5 sertlik ve 10.5 g/cm^3 özgül ağırlığa sahip nabit gümüşün taze kristal yüzeylerinde gümüş beyazı renk görülmektedir.

Çizelge.2.3. Ekonomik Olarak İşletilen Gümüş Yataklarında İzlenen Gümüş Mineralleri

Orijinal Adı	Türkçe Adı	Kimyasal Formülü
Moschellandsbergite	Mosçelandsberjit	Ag_2Hg_3
Dyscrasite	Diskresit	Ag_3Sb
Uytenbogaardite	Uytenbogedit	Ag_3AuS
Argyrodite	Arjrodit	Ag_8GeS_6
Xanthoconite	Ksantokonit	Ag_3AsS_3
Miargyrite	Mayerjirit	AgSbS_3
Freibergite	Frayberjit	$\text{Ag}_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Tetrahedrite	Tetraedit	$(\text{Ag},\text{Cu})_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Argentopentlandite	Arjentopentlandit	$\text{Ag}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_8$
Balkanite	Balkanit	$\text{Ag}_5\text{Cu}_9\text{HgS}_8$
Novakite	Novakit	$(\text{Ag},\text{Cu})_4\text{As}_3$
Schirmerite	Sirmerit	$\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$
Benjaminite	Benjaminit	$(\text{Ag},\text{Cu})_3(\text{Pb},\text{Bi})_7\text{S}_{12}$
Naumannit	Naumanit	Ag_2Se
Eucairite	Yusarit	AgCuSe
Petzite	Petzit	Ag_3AuTe_2
Bromargyrite	Bromarjirit	AgBr
Iodyrite	Iodarjirit	AgI
Argentojarosite	Arjentojarosit	$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Matidite	Matildit	AgBiS_3
Samsonite	Samsonit	$\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$

Kaynak "Canadian Inst. of Metall. Bull. (CIM), Casparini, G., March, 1983"

Arjantit (Ag_2S) : % 87.1 Ag, % 12.9 S bileşiminde ve kübik sistemde kristallenmiştir.. Ayrıca Arjantit'in düşük sıcaklık koşullarında, ortorombik sistemde modifikasyonu ile oluşmuş Akantit (Acanthite) isimli bir izomorfu vardır. Kurşun grısından demir siyahına kadar değişen renklerde, 2-2.5 sertlikte, çoğunlukla mükemmel kristalin yapıda izlenmektedir.

Proustit (Ag_3AsS_2) : % 65.4 Ag, % 15.2 As, ve % 19.4 S bileşimi ile, % 59.8 gümüş içeren **Pirarjirit (Ag_3SbS_3)** ile benzer fiziksel özelliklere sahiptir. Trigonal sistemde kristallenen mineralin sertliği 2-2.5 dur. Proustit açık kırmızı, Pirarjirit ise koyu kırmızıdan demir siyahına değişen renklerde izlenir. Her iki mineralde mükemmel kristaller vermektedir.

Pearsit [$(Ag,Cu)_{16}As_2S_{11}$] : % 78.4 Ag içeren bu mineral, % 75.5 Ag içeren **Polybasit [$(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$]** ile benzer fiziksel özellikler göstermektedir. Her iki mineralde monoklinik sistemde kristallenmektedir. 2-3 sertlikte, demir siyahı renklerde izlenir.

Hessit (Ag_2Te) : % 63.3 Ag, ve % 36.7 Te bileşimindeki mineralin kübik ve monoklinik sistemde oluşmuş iki izomorfu bulunmaktadır. Çelik grisi renginde, 2.5-3.0 sertliğe sahiptir. Çok küçük agregalar halinde gümüş, kurşun ve altının tellürlü bileşikleriyle pirit, galen ve teraedrit eşliğinde altın-gümüş yataklarında izlenir.

Serarjirit ($AgCl$) : % 75.3 Ag ve % 24.7 Cl bileşimindeki mineral kübik sistemde kristallenmektedir. Griden, kahverengimsi griye değişen renklerde, 1.5-2.0 sertlikte, çoğunlukla gümüş-kurşun yataklarının oksidasyon zonlarında izlenmektedir.

2.2. Altın Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi

Altın, gümüş potansiyeli, üretim ve tüketim değerleri, Dünya ve Türkiye koşullarında güncel verilerle değerlendirilerek incelenmektedir.

2.2.1. Dünya Altın, Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi

Dünyada toplam altın rezervleri 75 000 ton metal altın olarak tahmin edilmekte, bu miktarın % 15-20'sinin çeşitli cevherlerden yan ürün olarak kazanıldığı belirtilmektedir. Bu kaynakların yaklaşık yarısı Güney Afrika'da, % 14'ü Bağımsız Devletler Topluluğunda, % 11'i Amerika Birleşik Devletleri'nde, % 10'u Kanada ve Avusturalya'da, geriye kalan % 15 lik bölümü ise diğer ülkelerde bulunmaktadır[1,3,5,6,7].

1993 yılında Güney Afrika, Amerika Birleşik Devletleri ve Avusturalya ilk üç sırayı alan altın üreticisi ülkeler olmuş ve bu ülkelerin 1993 yılındaki üretimleri bir önceki yıla oranla % 1.6 artmıştır. Aynı dönem içinde Kanada ve Yeni Gine'de üretim azalmasına karşılık, kesin değerler olmamakla birlikte, Bağımsız Devletler Topluluğu ve Çin'de üretim artışı olduğu belirtilmektedir. Bu değerlerle birlikte Dünya toplam altın üretiminin 2 300 ton civarında gerçekleştiği kaydedilmektedir[5].

1993 değerlerine göre toplam 620 ton metal altın üretimi ile birinci sırada yerini koruyan Güney Afrika'da ulusal nitelikli madencilik firmalarının üretim değerlerinde bir düşüş olmamasına karşılık, yabancı firmalar ortaklığında gerçekleştirilen altın üretimi yaklaşık olarak % 30 azalmıştır. Ondört yıldır aralıksız üretim artışı yaşayan ABD'de 1993 yılı toplam altın üretimi 336 ton olmuştur[5]. En büyük üretim payları ile Goldstrike ve McCoy Cove madenlerinin yer aldığı Nevada Eyaleti ise, Amerika altın üretiminin % 85'lik payını elinde bulundurmaktadır[8,9,10]. Üçüncü büyük altın üreticisi konumundaki Avusturalya'da 1993'de toplam 247 ton metal altın üretimi gerçekleştirilmiştir.

Dünya altın üretiminde görülen göreceli stabiliyeye rağmen, 1991 de 362.26 \$US/oz*, 1992'de 343.95 \$US/oz ve 1993'de 359.82 \$US/oz değerleri ile fiyatlarda bir dalgalanma izlenmektedir. Aralık 1994 fiyatı 380.05 \$US/oz olmuştur[5].

* 1 Ounce (Oz) : 28.35 gram , (1 troy öz = 34.286 g/t)

Altın üretiminin ülkelere göre dağılımı çizelge 2.4'de, ve ilk on sırada yer alan altın üreticisi işletmeler ise, çizelge 2.5'de verilmektedir[11].

Çizelge.2.4. Dünya Altın Üretimini Ülkelere Göre Dağılımı (ton Au)

Ülkeler	1991	1992	1993
Güney Afrika	601.1	614.1	619.5
Amerika Birleşik Devletleri	296.0	329.1	336.0
Avustralya	236.2	243.5	247.5
Bağımsız Devletler Topluluğu	252.0	237.0	244.0
Kanada	176.6	160.4	150.9
Çin	110.0	118.0	127.0
Brezilya	78.6	76.5	75.7
Yeni Gine - Papua	60.8	71.2	61.8
Endonezya	18.4	40.4	46.3
Gana	27.3	33.3	41.4
Şili	33.0	39.3	39.5
Filipinler	30.5	27.2	28.0
Kolombiya	30.7	29.9	26.4
Avrupa Ülkeleri	32.3	25.3	25.6
Diğer Ülkeler	186.9	192.1	211.8
TOPLAM	2 160.7	2 237.3	2 281.1

* Kaynak : *Metals and Minerals Annual Review-1994*

Dünya gümüş gereksiniminin üçte ikisi bakır, kurşun ve çinko yataklarından, üçte birlik bölümü ise birincil gümüş oluşumlarından elde edilmektedir. Bunların yanı sıra, hurda ve fotoğraf malzemelerinden geri dönüşümlü gümüş eldesi de önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Dünya metal gümüş üretimi çizelge 2.6'da verilmektedir[5].

Çizelge.2.5. Dünya Altın Üretiminde İlk On Sırada Yeralan İşletmeler
(ton Au)

İşletme Adı	Ülke	1991	1992
Anglo American	G.Afrika	273	277
GFSA	Çok Uluslu	118	123
Gencor	Çok Uluslu	75	74
Placer Doms	Kanada	52	61
Homestoke	ABD	33	57
JCI	G.Afrika	47	51
Newmont	ABD	49	49
Rant Mines	G.Afrika	43	44
American Barrick	Kanada	25	41
Anglovaal	G.Afrika	40	40

Kaynak: "Gold 1993" Gold Fields Mineral Services

1993 yılı Dünya toplam metal gümüş üretimi, bir önceki yıla göre % 6'lık bir azalma ile 11 010 ton olmuştur. Aynı dönemde Batılı ülkelerde gümüş üretimindeki düşme, Amerika'nın % 25 ve Kanada'nın % 42 oranlarında üretim azalmasından kaynaklanmıştır. 1991'den bu yana sürekli üretim artışı izlenen Çin'de gerçekleşen üretim fazlalığı toplamdaki azalmayı karşılayamamıştır.

Çizelge.2.6. Dünya Gümüş Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı (ton Ag)

Ülkeler	1991	1992	1993
A.B.D	1 846	1 752	1 596
Kanada	1 345	1 189	876
Meksika	2 221	2 346	2 315
Peru	1 783	1 564	1 564
Avustralya	1 189	1 251	1 158
Şili	688	1 064	970
Diğer Ülkeler	2 440	2 221	2 159
Hurda	4 255	4 349	4 880
TOPLAM	15 767	15 736	15 518

Kaynak: Metals and Minerals Annual Review-1994

Gümüş tüketiminde fotoğraf sektörü % 42'lik payı ile en büyük tüketici konumunu korumuştur. Dünya borsalarında gümüş fiyatlarındaki dalgalanmalar mevcut üretim miktarında etkili olmaktadır. Haziran 1994'de, Hindistan gümüş pazarının etkinliği ve borsadaki hareketlilikle 5.37 \$US/oz olan fiyatlar, düşüş trendi içinde Eylül 1994'de 3.99 \$US/oz'a kadar gerilemiş, Aralık 1994'de ise 4.70 \$US/oz değerine ulaşmıştır[5].

Farklı ekonomik modeller ve farklı para birimlerine sahip tüm uluslar için ortak zenginlik standartı birimi, kullanımdaki paralarının karşılığı olan altın rezervleridir. Ayrıca pek çok sektörel alanda değişik amaçlarla kullanılan altın ve gümüş'ün Dünya'da belli başlı tüketim alanları çizelge 2.7'de verilmektedir[10].

Çizelge.2.7. Altın ve Gümüşün Başlıca Kullanım Alanları

Altın		Gümüş	
Sektör	%	Sektör	%
Kuyumculuk	50-70	Fotoğraf	40-50
Para-Madalya	10-12	Elektronik	20-30
Kaplama-Dekorasyon	8-10	Para-Takı	13-15
Elektrik-Elektronik	5	Dişçilik	5
Dişçilik	2	Alaşım	5
Diğer	3	Diğer	5

Kaynak: "Gold 1993" Gold Fields Mineral Services Ltd.

2.2.2. Türkiye Altın, Gümüş Potansiyeli, Üretim ve Tüketimi

Altın'ın ilk bulunuş ve kullanımına ait bilgilerin bir çoğu efsanevi niteliktedir. Ancak ilk kez Anadolu topraklarında bulunup kullanıldığına dair kuvvetli kanıtlar bulunmaktadır. Yazılı belgeler ve arkeolojik kazılar, Altın'ın M.Ö. 3000 yıllarında Anadolu'da kullanıldığını göstermektedir. M.Ö. 2000 yıllarında Asurlu tüccarlar altın'ı para yerine kullanmış, ilk altın para ise M.Ö. 615-620 yıllarında Lidya'lılar tarafından basılmıştır[12,13].

Antik çağlarda önemli ölçüde altın ve gümüş üretiminin gerçekleştirildiği ülkemizde, yüzyıllardır doğrudan altın üretimi yapılmamaktadır. Buna karşılık blister bakırdan elektrolitik bakır üretimi sırasında ortaya çıkan anot çamurlarından, rafinasyon ile yan ürün olarak, altın elde edilmektedir.

Maden potansiyeli ve çeşitliliği yönünden önemli doğal kaynaklara sahip olan ülkemizde, altın, gümüş gibi kıymetli metal oluşumları, günümüzde gerek araştırma ve gerekse üretime hazırlık aşamalarındaki çalışmaların yoğunlaşması ve bazı yeni yatakların bulunması ile önem kazanmıştır. Jeolojik yapısı ile Türkiye'de ekonomik olarak işletilebilecek altın, gümüş yataklarının oluşabileceği olasılığı, yeni verilerin eklenmesiyle kuvvetlenmiştir[13,14,15].

Uzun yıllardan beri M.T.A tarafından yapılmış sınırlı, ancak önem arzeden ve son yıllarda özellikle yabancı şirketler tarafından genişletilen çalışmalar doğrultusunda, değişik bölgelerde, işletilebilir düzeyde rezervler saptanmıştır. Bu rezervler dört grupta değerlendirilmektedir[16,17,18].

1) Altın, Gümüş İçeren Bazı Metal Cevherleşmeleri (Sülfürlü Cevherleşmeler)

İçerdiği sülfürlü mineraller yönünden halihazırda işletilmekte olan sülfür yatakları yer yer ekonomik oranda altın içermektedir. Kıbrıs tipi bakırlı pirit yatakları olarak tanımlanan bu cevherleşme türünün tipik örnekleri "Küre" ve "Ergani" bakırlı pirit yataklarıdır. Cevherleşmedeki ana mineralleri Pirit ve kalkopiritin oluşturduğu yataklarda kobalt minerallerinden Linneit ve Bravoiit ile nabit altın parajenez eşlik eder.

2) Genç Volkanizmaya Bağlı (Tersiyer) Altınlı Cevherleşmeler

Ülkemizde volkanik yüzey akıntıları ve beraberinde bulunan proklastik malzeme içinde yer alan altın yataklarına örnek olarak İzmir-Karşıyaka, Arapdağ ve Çanakkale cevherleşmeleri verilebilir. Eski devirlerde altın işletmeciliği de yapılan bu yataklarda altın, tellür bileşiminde galen ve kalkopirite eşlik eder. Gümüş de içermektedir. Çanakkale örneğinde, altın volkanik kayalar içerisinde kuvars damarlarına bağlı olarak bulunur. Tersiyer volkanik ve sedimanter kayalardaki altın oluşumu için Karadeniz kıyısında yeralan, Trabzon yöresindeki sahalarda Pontit Altını olarak da tanımlanan bir cevherleşme yeralmaktadır.

3) Plaser Oluşumlu Cevherleşmeler

Eski dönemlerde bilinen ve üretimi yapılmış altın oluşumları genellikle plaser tipteki yataklardır. Türkiye'deki akarsu tipli plaserler olarak Manisa-Salihli, Sart Çayı ve Gediz Nehri ile Bilecik-Söğüt civarı, Hatay-Akıllıçay, İzmir-Ödemiş-Tire-Bayındır civarı akarsu plaserleri sayılmaktadır. Ayrıca Niğde-Ulukışla, Bolkaradağ cevherleşmesi de karstik mağara dolgu tipi plaseri olarak tanımlanmaktadır.

4) Epitermal Cevherleşmeler

Ülkemizde, Dünya'daki bir çok örneklerinde olduğu gibi, siyenitik, granitik, granodiyoritik ve diyoritik intrüzyonların içinde ve yakın çevresinde altın oluşumlarının olasılığı oldukça fazladır ve dördüncü grup olarak sınıflandırılabilir. İzmir, Bergama'daki Ovacık ve Artvin, Cerattepe epitermal altın oluşumlarıyla, Hatay-Kisecikköy deki mezotermal damarlar ve Eskişehir-Kaymaz'daki lisvenit oluşumları bu grup içinde tanımlanmaktadır.

Ülkemizde henüz üretim yapılan bir altın yatağı olmamasına rağmen, Gümüş üretiminde Kütahya-Gümüşköy İşletmesi 1988'den bu yana faaliyetini sürdürmektedir. Ancak son yıllarda yerli ve yabancı şirketlerce yapılan çalışmalar sonucu altın içeriği yönünden potansiyel rezerv olarak belirlenen ve işletilebilirliği olası sahalar ortaya çıkarılmıştır. Ülkemizde sektörler bazında Au-Ag tüketim değerlerine (çizelge 2.8 ve 2.9) karşılık, çizelge 2.10'da verilen sahaların tümü dikkate alındığında bugün için Türkiye'nin 150 ton civarında altın potansiyeli olduğu görülmektedir[11,19,20]. Bir kaç yıl öncesine kadar 60 ton metal altın civarında olan potansiyelin, halen sürdürülmekte olan yoğun arama çalışmaları ile daha da artması mümkün görülmektedir.

1988 yılında altın aramacılığı konusunda ülkemize gelen yabancı sermaye şirketlerinin başlattıkları çalışmalar sonunda, Anadolu'nun değişik yörelerinde ekonomik olarak işletilebilir düzeyde altın potansiyeli belirlenmiştir.

Çizelge.2.8. Türkiye Sektörel Altın Tüketimi (ton)

Sektör	1988	1989	1990	1991	1992
Kuyumculuk	70.0	105.8	130.9	102.6	116.3
Madalya-Para-Dekorasyon	3.5	1.5	1.3	1.7	2.0
Resmi Para	8.4	0.6	1.0	0.3	0.4
Külçe Stok	2.0	6.5	4.0	2.8	1.5

Kaynak: "Gold 1993" Gold Fields Mineral Services

Çizelge.2.9. Türkiye Gümüş Tüketimi (% 99.9 Kalite - kg)

Sektörler	1988	1989	1990	1991	1992
Etibank	9028	16093	12457	26286	63190
Diğer Satışlar	15100	11830	15056	17450	22530
İthalat	25000	12349	58242	22823	1382
T O P L A M	49128	40272	85755	66559	87110

Kaynak: Etibank ve Devlet İstatistik Enstitüsü Raporları

İzmir-Bergama yöresindeki *Ovacık Altın Madeni*, sekiz yılda 24 ton altın üretimi, Eskişehir-Sivrihisar İlçesi yakınlarında *Kaymaz Altın Madeni*, sekiz yılda 5.6 ton altın ve 3.2 ton gümüş üretimi, ve Balıkesir-Edremit İlçesi yakınlarında yer alan *Küçükdere Altın Madeni*, 6 yılda 7.2 ton altın ve 15.6 ton gümüş üretimi için hazırlıklarını tamamlama aşamasına gelmişlerdir. Ayrıca Artvin yakınlarında Cerattepe Altın Madeni'nde, 5 g/t Au içeren yatağın rezerv araştırmaları da devam etmektedir. Bu yataklar dışında, Gümüşhane, Çanakkale ve bir çok yörede arama çalışmaları sürdürülmektedir. Yatırım hazırlıkları tamamlanmış olan ilk üç altın madeninde toplam 80 milyon dolarlık bir yatırım karşılığında 500 milyon dolarlık katma değer üretiminin gerçekleştirilmesi beklenmektedir[15].

2.3. Altın, Gümüş Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

2.3.1. Fiziksel ve Fizikokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Oluşum şekli ve mineral içeriklerine bağlı olarak altın, gümüş içeren sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde temel olarak, fiziksel yöntemler (jig, sarsıntılı masa, spiral, ağır ortam ayırması), fiziko-kimyasal yöntemler (flotasyon, amalgamlaştırma) ve kimyasal yöntemler (liç) uygulanmaktadır[24,25,26].

Çizelge.2.10. Türkiye Altın-Gümüş Rezervleri [17,19,20,21,22,23].

Yeri	Cevher Tipi	*	İçerik (g/t)		Baz Rezerv** X 1000 ton
			Au	Ag	
Kütahya-Gümüşköy	Epitermal	a	---	180	25 714
Bergama-Ovacık	Epitermal	b	9.0	11.0	2 880
Çanakkale-Madendağ	Epitermal	b	1.25	---	8 000
Balıkesir-Küçükdere	Epitermal	b	5.0	11.8	1 500
Artvin-Cerattepe(1)	Oksitli	b	5.2	200	1 600
Artvin-Cerattepe(2)	Sülfürlü	b	1.8	24	3 800
Artvin-Cerattepe(3)	Sülfürlü	b	1.3	22	1 200
Gümüşhane-Mescitli	Epitermal	b	8.0	---	1 144
Eskişehir-Kaymaz	Lisvenit	b	6.5	5.3	950
Çanakkale-Kartaldağ	Epitermal	c	5.2	---	50
Hatay-Kisecikköy	Mezotermal	c	4	---	450
Ordu-Akoluk	Epitermal	c	1.14	20	1 048
İzmir-Ödemiş-Küre	Epitermal	c	1	1.3	86
İzmir-Ödemiş-Emirli	Epitermal	c	4.37	---	50
Manisa-Salihli-Bozdağ	Epitermal	c	1.3	---	874
İzmir-Karşıyaka-Arapdağ					
Altıntepe Sektörü	Epitermal	c	3.38	---	688
Çilektepe Sektörü	Epitermal	c	1.3	---	3 186
Elazığ-Keban Batısı	Oksitli	c	1.2	142	51
Kırklareli-İğneada	Plaser	c	0.5	---	112
Niğde-Bolkardağ-1	Karstik	c	8	273	175
Niğde-Bolkardağ-2	Karstik	c	3.1	140	152
Manisa-Salihli-Sart	Plaser	c	96 mg/m ³	---	20 000
Kars-Kağızman	Plaser	c	< 0.1 mg/m ³	---	9 000
Hatay-Akılıçay	Plaser	c	<0.5 mg/m ³	---	50
Edremit-Altınoluk	Sülfürlü	d	5	25	242
Elazığ-Maden-Anayatak	Sülfürlü	d	<1	20	3 500
Artvin-Borçka-Akarşen	Sülfürlü	d	1.5	2.9	662
Artvin-Murgul-Anayatak	Sülfürlü	d	0.17	2.7	15 228
Sivas-İmranlı-Aktepe	Sülfürlü	d	---	103	500
Giresun-Şebinkarahisar	Sülfürlü	d	---	50	2 057
Elazığ-Keban-Zeytindağı	Sülfürlü	d	1.6-2.3	40-47	95
Rize-Çayeli	Sülfürlü	d	1	68	10 600
Artvin-Seyitler	Sülfürlü	d	0.35	37	1 485
Elazığ-Baskil	Sülfürlü	d	2.4	4.2	49
Küre-Aşıköy	Sülfürlü	d	2.5	10	11 230
Küre-Bakibaba	Sülfürlü	d	1.5	5-20	250

* a: İşletilen, b: İşletilebilir, c: Potansiyel Rezerv, d: Baz Metal Cevherleşmesi

** Baz Rezerv = Görünür+Muhtemel+Mümkün Rezervler toplamı

Liç dışında halen kullanılmakta olan özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme, flotasyon ve amalgamlaştırma yöntemleri genel hatları ile aşağıda açıklanmaktadır.

Özgül Ağırlık Farkı İle Zenginleştirme: İri boyutlu ve serbest halde bulunan altını zenginleştirmek için, bir veya birden fazla özgül ağırlık farkına göre ayırma kademelerini içeren prosesler kullanılmaktadır. Bu yöntem, genellikle ön zenginleştirme, bazen de nihai ürün kazanımı amacıyla uygulanmaktadır. Yöntemin çeşitli avantajları bulunmaktadır. İri boyutlarda, serbest halde bulunan altın tanelerinin gereksiz yere boyutunun küçültülmesi kayıplara neden olmakta, ayrıca bu boyutlarda siyanür ile çözündürmede liç süresinin uzamasına yol açmaktadır.

Altın ile beraberinde bulunan mineraller arasındaki yoğunluk farkının fazla olmasından dolayı etkin olarak kullanılabilen çeşitli ayırıcılar bulunmaktadır. Bu ayırıcılar içinde, sarsıntılı masa, daralan oluklar (riffles-slucies), silindirik (Johnson) konsantratörler, sonsuz bant konsantratörler, mozley masası, MGS (Multi Gravity Separator), santrifüjlü ayırıcılar ve jigler sayılmaktadır[26].

Elvey ve Woodcock tarafından, Avusturalya altın zenginleştirme proseslerine ait verilen bilgilerde, % 11 ile % 90 arasında değişen oranlarda çeşitli gravite ayırıcılarının kullanıldığı belirtilmiştir[27]. Güney Afrika'da ise % 50 den fazla işletmede özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme birimlerinin kullanıldığı ancak, zenginleştirme verimlerinin % 27.8 - % 73.3 arasında değiştiği Douglos ve Moir tarafından belirlenmiştir[28]. Withwatersrand cevherlerinde toplam altın kazanma veriminin, özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme verimindeki artışa bağlı olarak yükseldiği de belirtilmektedir [29].

Flotasyon İle Zenginleştirme : Flotasyon, altın'ın sülfürlü mineraller ile birlikte bulunması halinde, daha sonra amalgamlaştırma veya kavurmayı takiben siyanürasyon uygulaması için, bulk konsantre kazanımına (ön zenginleştirme) yönelik olarak uygulanmaktadır. Nabit altın ve altın-gümüş tellürler, sülfürlü mineraller ile birlikte yüzdürülerek konsantre edilir. Ancak bazı uygulamalarda, tellürlerin selektif olarak flotasyonu da yer almaktadır.

Flotasyon konsantreleri genellikle küçük boyutlu serbest altın ve sülfürlü minerallerin bünyesinde kapanımlar halinde altın içermektedir. Eğer konsantre daha çok serbest altın içeriyorsa, amalgamlaştırma veya direkt siyanürasyona etkin bırakılmakta, altını'nın sülfürler bünyesinde olması halinde ise siyanür liçi uygun hale getirmek üzere kavurma işlemi yapılmaktadır. Doğrudan siyanür liçi ile ancak % 70 civarında altın kazanımı mümkün olan Kalgoorlie (Avustralya) işletmesinde, flotasyon sonrasında kavurma ve siyanür liçi ile verimin % 90 üzerine çıkarıldığı uygulama, örnek olarak verilmektedir[26].

Bazı örneklerde ise siyanür liçi, flotasyon öncesinde uygulanmaktadır. Daha sonra filtre kekleri flotasyona tabi tutularak, flotasyon sırasında süyanürün bastırıcı etkisi, sülfür dioksit kullanılarak, sülfürlerin yeniden aktive edilmeleri ile giderilmektedir[27]. Flotasyonu takiben siyanürasyonun uygulandığı durumlarda, ortamda bulunan flotasyon reaktiflerinin, siyanür liçinde karşı etkileri olduğu belirtilmektedir. Bu olumsuz etki, mineral yüzeyine adsorblanmış ksantat'dan dolayı yüzeyin hidrofobik olması sonucu, siyanür-tane temasının engellemesi biçiminde olmaktadır. Kavurma sırasında, yüzeyde bulunan bu organik reaktifler parçalanmakta, dolayısıyla kavrulmuş ürünlerin (kalsin) siyanürasyonunda böyle bir sorun ortaya çıkmamaktadır.

Amalgamlaştırma : Yöntem, metalik altın ile civanın amalgam yapma özelliğine göre geliştirilmiştir. Civa ile $AuHg_2$ ve Au_8Hg bileşimlerinde amalgam yapan altın, beraberindeki yantaşlarından ayrılmaktadır. Amalgamlaştırma ile altın zenginleştirme, iri boyutlu sebest haldeki altın kazanımında önemli ölçüde kullanılmış, ancak civanın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı günümüzde terkedilmiştir[24,26].

Yöntemde, altın içeren pülpün, civa ile kaplanmış bir bakır yüzeyi üzerinden geçirilmesi sonucu, altın civa tarafından tutulmakta, yantaşlar ise yüzeyi terketmektedir. Büyük ölçeklerde amalgam tekniğini kullanan diğer bir proses, gravite konsantrelerinin bilyalı veya çubuklu değirmenlerde, kireç ilavesiyle 16 saate kadar varan sürelerde öğütülmesi ile, altın yüzeylerinin ortaya çıkarılması ve sonrasında civa ilavesiyle 2 saat kadar daha değirmen içinde döndürülmesi esasına dayanmaktadır. Açığa çıkan altın yüzeyleri civa ile temas ederek amalgam oluşturmakta, değirmen çıkışı malzemeneden, hidrosiklonlar, bazı gravite ayırıcıları veya elütriasyon ile, amalgam

ayrılmakta, civanın fazla kısmı ise, amalgamdan filtrasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Amalgamdaki altın, civanın uçurulması ile kazanılmakta, uçurulan civa ise yoğunlaştırılarak (kondansasyon) tekrar kullanılmaktadır.

Amalgam, civa ve altın yüzeyleri arasında oluştuğundan, amalgamlama yöntemi, yüzeyleri etkileyebilecek parametrelere karşı oldukça duyarlıdır. Örneğin, çözülmüş sülfürler, flotasyon reaktifleri, yağlar, arsenik ve antimuan gibi minerallerin varlığı, amalgamlamayı engelleyici özellikleri ile bilinmektedir. Ayrıca öğütme sırasında altın yüzeylerinin çeşitli mineraller ile kirlenmesi de amalgamlama için olumsuzluklar yaratmaktadır.

Altın, gümüş kazanımı ile ilgili uygulamaların başlangıcında, herbiri yalnız başına birer proses seçeneği olarak uygulamada yer almıştır. Yukarıda sözü edilen yöntemler içinde özgül ağırlık farkına göre ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme, günümüzde liç uygulamalarının içinde uygun şekillerde kullanılmaktadır.

2.3.2. Liç (Kimyasal Çözündürme) İle Zenginleştirme

Liç (kimyasal çözündürme) yöntemi, denge durumunda bulunan katı ve sıvı fazın olduğu ortamda, katı ile reaktifler arasındaki iyonların homojen kimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan seçimli çözündürme olarak tarif edilmektedir[30,31,32]. Çözündürme prosesi, sınır tabakasında hızlı geliştiğinde "Difüzyon Kontrollü", eğer iyonik reaksiyon yavaş ise "Kimyasal Kontrollü" olarak tanımlanır. Difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol'den düşük, kimyasal kontrollü proseslerde ise bu değerler 5-7 kcal/mol civarında olmaktadır.

Üçüncü grup olarak sayılan elektrokimyasal prosesler, fiziksel ve kimyasal kontrollü proseslerden farklılık gösterirler. Prosesin temel özellikleri, kovalent bağ oluşturması, katı ve sıvı faz (reaktif) arasında elektron transferi ve bu esnada katının çözünmesi olarak tanımlanır.

Çözelti içinde metal çözünürlüğünü kontrol eden temel iki parametre, pH ve çözeltinin oksidasyon-redüksiyon potansiyelidir. Çözeltinin termodinamik davranışı bu iki parametre ile tanımlanır.

*** Oksidasyon Potansiyeli:** Bir sulu çözelti içerisinde oksidasyon potansiyeli, metal veya diğer iyonların oksidasyon kademelerini ifade eder. Metal sülfürlerin bir çoğu çözünürlüklerinin sağlanması için oksitlenmelidir. Bu nedenle liç proseslerinin çoğunda bir oksitleyici reaktif kullanımı gerekmektedir.

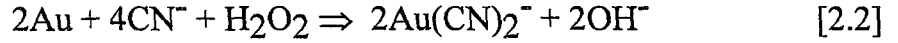
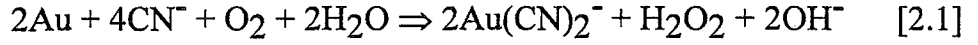
Standart redoks potansiyeli (oksidasyon-redüksiyon), oksitleyici iyonların bulunduğu bir ortamda platin gibi inert bir elektrotun kullanılması ile sistemin denge halindeki potansiyel değeri belirlenerek hesaplanır.

*** Potansiyel-pH Diyagramı:** Liç, oksidasyon, veya redüksiyon koşullarında gerçekleştirilir. Liç için seçilecek koşullar, temel olarak işleme sokulacak malzemenin özellikleri ve gerçekleştirilecek liç prosesinin selektivitesine bağlı olarak belirlenir. Çözündürülmesi istenen yapının liç özelliğine göre formunu belirleyen kriterler hidrometalurjide "Potansiyel-pH Diyagramı" veya "Pourbaix" diyagramı olarak adlandırılır. İlk kez korozyon alanında kullanılmaya başlanmış bu diyagramlar, daha sonraları sulu çözeltilerin termodinamik özelliklerini tanımlayacak şekilde, hızla hidrometalurji içinde yer almıştır.

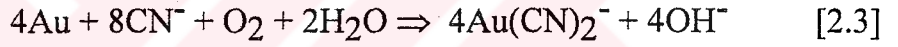
2.3.2.1. Siyanür Liçi

Liç proseslerinin ilk uygulamaları sülfürlü bakır cevherleri ile başlamış, ve teknik olarak ilk liç reaktif siyanür olmuştur. 1700 'lü yıllarda İspanya-Rio Tinto'da bakır cevherlerine ilk yığın liçi, 1870'li yıllarda ise siyanür liçi uygulanmıştır. 1926'da "Inspiration Consolidated Copper Co." tarafından 6800 t/gün kapasiteli bakırın sülfürik asit liçi, 1956'da sülfürlü cevherler için Sherrit Gordon Prosesi ve 1980'li yıllarda Cominco tarafından basınç altında liç gibi önemli uygulamalar ve daha bir çok örnek, modern liç teknolojisinin gelişmesine olanak sağlamıştır[31,32,33,34,35,36,37,38,39].

Siyanürasyon prosesinde reaksiyonun ilk tanımlaması Elsner tarafından 1864 de yapılmıştır ve benzer şekilde Bodlaender tarafından önerilen diğer bir reaksiyondan farkı yoktur. Alkali siyanür çözeltisindeki altın çözünürlüğü anodik bir reaksiyondur ve $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksi yapacak şekilde çözünür. Bu eşitlik sırasında oksijenin katodik redüksiyonu da sistem içinde yer alır. Böylece altın çözünürlüğünde toplam anodik ve katodik yarı reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir;



Altın çözünürlüğünde sistemin redoks potansiyeli -0.61 V ve altın-siyanür kompleksinin çözünürlük sabiti 2.8×10^{39} dur. İlk defa Elsner tarafından [2.3] eşitliği ile verilen altının çözünürlük reaksiyonu; stokiometrik olarak doğru olmasına karşılık, çözünürlükte oluşan anodik ve katodik reaksiyonları tümüyle açıklayamamaktadır.

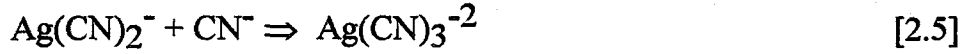


Siyanür liçinde altın çözünürlüğü; siyanür ve oksijen konsantrasyonu, sıcaklık, pH, altının yüzey alanı büyüklüğü, karıştırma hızı, ve çözeltide bulunabilecek diğer iyonlara bağlı olarak gelişir. Eşitlik [2.1] den anlaşılacağı üzere; çözünme reaksiyonunda hidrojen peroksitin redüksiyon etkinliğine bağlı olarak bir mol altın için yarım mol oksijen ve iki mol siyanür gerekmektedir. Oksijen içeren siyanürlü ortamda altın yüzeyinde gelişen anodik ve katodik reaksiyonlar şematik olarak şekil 2.1' de; ve Au-H₂O-CN için hazırlanmış Pourbaix diyagramı (oksidasyon-redüksiyon) ise şekil 2.2' de verilmektedir [36].

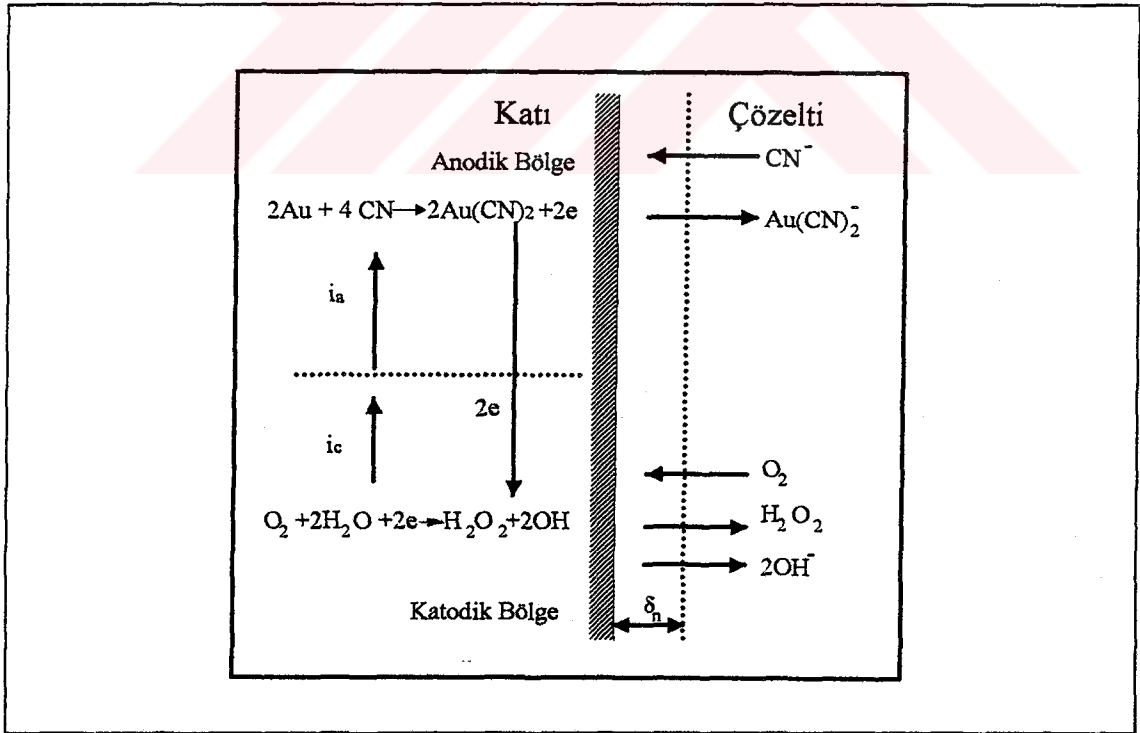
Siyanür iyonu, (CN^-), su içinde ortam pH'sına bağlı olarak moleküler formda hidrojen siyanür, (HCN), ve hidroksil, (OH^-) iyonlarına hidroliz olur. Siyanür iyonlarının liç etkinliği ve buharlaşma yoluyla siyanür kaybı gibi önemli iki nedenden dolayı dikkatli pH kontrolü gerektiren liç sisteminde, pH'nın fonksiyonu olarak, çözeltide bulunacak serbest siyanür ve hidrojen siyanür oranları şekil 2.3' de gösterilmektedir.

Yaklaşık pH=9.3' de; toplam siyanürün yarısı serbest siyanür, yarısı hidrojen siyanür olarak bulunur. pH= 10.2'de toplam siyanürün % 90'dan fazlası serbest siyanür halinde iken, pH=8.4'de % 90'dan fazlası hidrojen siyanür olarak bulunmaktadır[37].

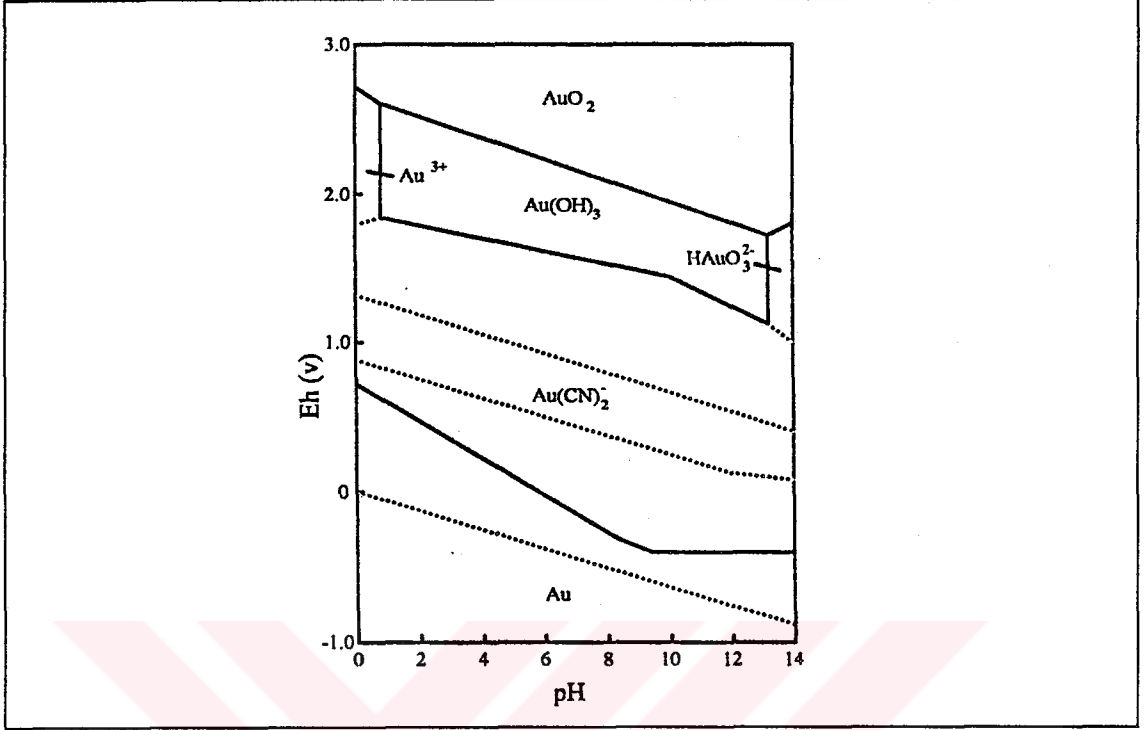
Altın oluşumları içinde bulunan gümüşün, siyanürlü çözelti içindeki davranışı da önemlidir. Metalik yapıdaki gümüş; çözelti içinde altın çözünürlüğüne benzer bir özellikte anodik çözünme gösterir;



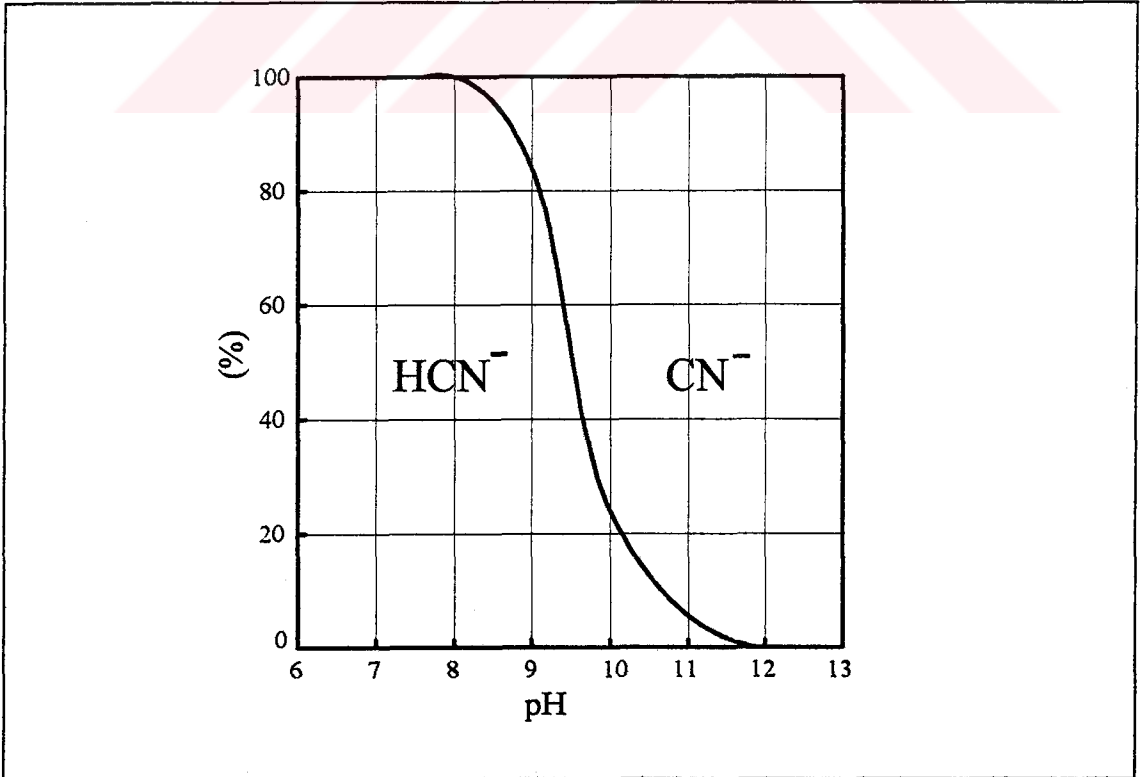
Redoks potansiyeli - 0.31 V ve çözünürlük sabiti 2.8×10^{20} olarak verilen sistemde Ag(I); siyanürle daha çok $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ formunda olmak üzere $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Ag}(\text{CN})_4^{-3}$ formlarında bileşikler oluşturabilir. Ag-H₂O-CN sistemine ait Pourbaix diyagramı şekil 2.4'de verilmektedir[38].



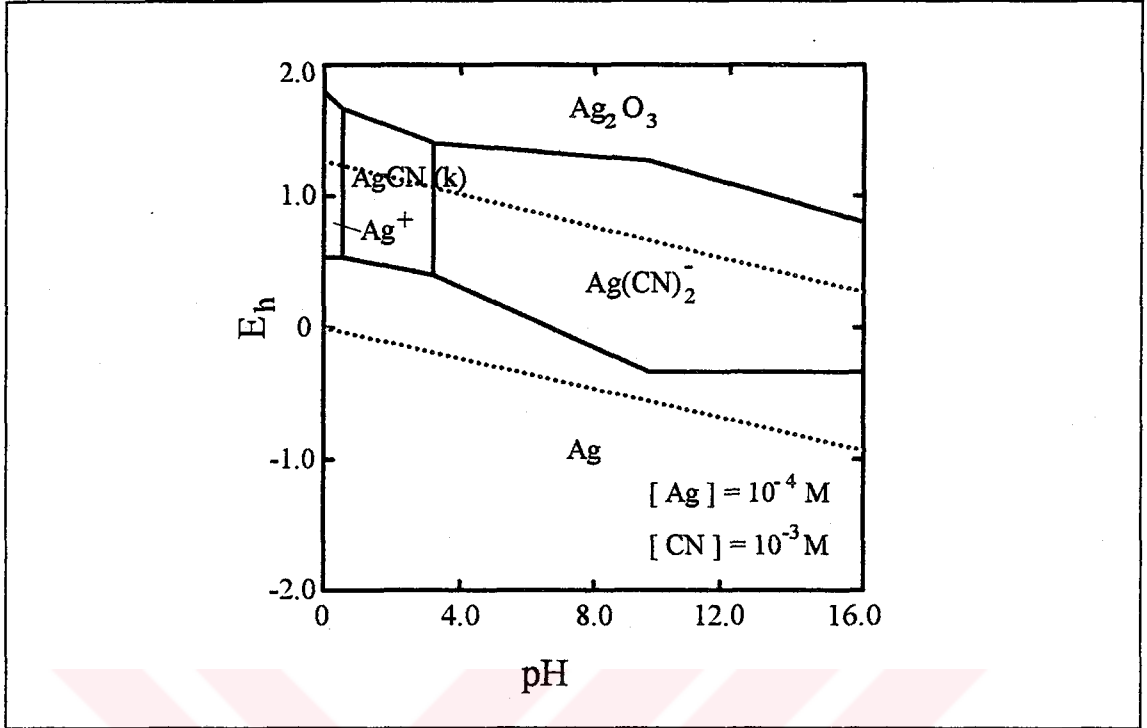
Şekil.2.1. Altın Yüzeyinde Gelişen Anodik,Katodik Reaksiyonların Şematik Gösterimi[36]



Şekil.2.2. Au-H₂O-CN Sistemi İçin Eh-pH Denge Diyagramı
(25°C - 10⁻⁴ M Au), [36].



Şekil.2.3. pH'nın Fonksiyonu Olarak CN⁻ ve HCN Miktarı [37]



Şekil.2.4. Ag-H₂O-CN Sistemi İçin Eh-pH Denge Diyagramı [25°C - 10⁻⁴ M Ag] [38]

Cevherlere Uygulanan Siyanür Liçi Yöntemleri: Cevherlere doğrudan siyanür liçinin, teknolojik uygulamalarında bilinen yöntemlerin genel özellikleri aşağıda kısaca tanımlanmaktadır.

Yığın Liçi (Heap Leach): Yaygın olarak siyanürün kullanıldığı proses örneğidir. Madencilik faaliyetleriyle üretilen cevher, belirli boyutlara kırıldıktan sonra, özel olarak hazırlanmış alanlarda yığın haline getirilir. Siyanürlü çözelti yığın üzerinden yağmurlama (*sprinkling*) veya hemzemin sulama şeklinde verilir. Yığın içinden süzülerek (*percolation*) tabana inen yüklü çözelti (*pregnant solution*) özel olarak hazırlanmış, sızdırmaz zeminde bir noktadan toplanarak, sonraki işlemler için yüklü çözelti havuzlarına alınır. Yığın liçi yönteminin seçimi, cevher miktarı, kıymetli metal içeriği ve cevher yapısının geçirgenliği (*permeability*) ile ilişkilidir. Yığın liçi uygulamasında hazırlanan yığınlar için;

- Tekrar kullanılabilir (*reusable pad-method*),
- Genişletilebilir (*expanding pad-method*),
- Vadi üzerinde (*valley leach-method*), olmak üzere üç yöntem vardır.

Yığın liçi uygulamasında, yüksek çözündürme verimini etkileyen üç parametre, cevhere uygulanan önışlemler (boyut küçültme ve gerekirse aglomerasyon), yığın geometrisi (homojenlik, yığın boyutları) ve çözücü reaktifin yığına verilmiş biçimi olmaktadır. A.B.D'de bilinen uygulamalarda, yığın ölçüleri için belirli bir standart olmamakla birlikte, genellikle 100 000 ton'a kadar hazırlanan yığınlarda yükseklik 4 m, 100 000 ton dan daha büyük yığınlarda ise 12 m' ye ulaşmaktadır[26,40,41].

Yığın liçi, siyanür kaybı ve çevresel etkileri nedeniyle (*toprak kontaminasyonu, yeraltı su kirlenmesi*) özel olarak hazırlanmış zeminler üzerinde uygulanmaktadır. Sıkıştırılmış kil veya özel geçirimsiz polietilen (*HDPE*) örtünün kullanıldığı uygulamalar için, 30-120 cm arasında değişen kalınlıklarda özel zeminler oluşturulmaktadır[26].

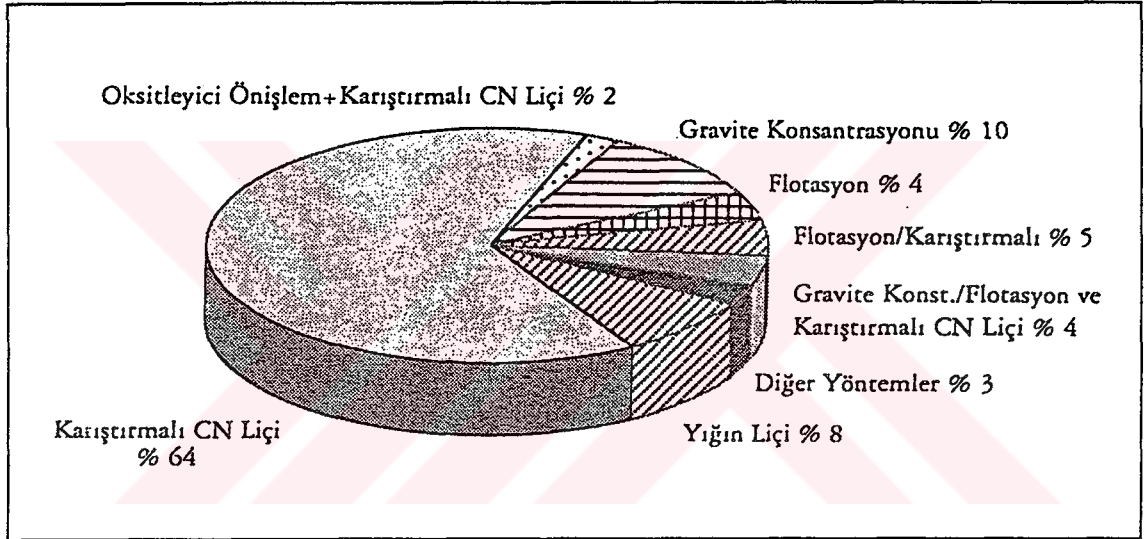
Tank Liçi (Vat Leach): Tank liçi, oksitli cevherlerin tanklar içinde liçi esasına dayanır. 25 mm altına kırılmış cevher, siyanürlü çözelti içinde liç işlemine tabi tutulur. Liç çözeltisi, tank içine alttan yukarı veya yukarıdan aşağıya doğru pompa ile verilirken, yüklü çözelti ters yönde taze cevhere doğru hareket etmektedir. Tank liçi, altın cevherleri için, yığın liçine oranla daha düşük çözündürme verimlerinde çalışmaktadır. Ancak liç uygulamasında, çözeltinin kontrollü olarak sirkülasyonu, küçük ölçeklerde liç devreleri, etkin katı-çözelti teması, reaktif tüketimi kontrolü ve etkin yıkama gibi yığın liçine oranla çeşitli avantajları bulunmaktadır. Ayrıca iklim koşullarının kısıtlayıcı etkilerine karşı tank liçi uygulaması avantaj sağlamaktadır[26].

ABD-Colorado'da bir altın işletmesinde, 1000 t/gün kapasiteli tank liçi başarıyla uygulanmaktadır. Proses de, 12.5 mm altına kırılan cevher, konsantre sodyum siyanür ve sodyum hidroksit karışımı ile aglomere edildikten sonra, % 25 katı oranında, 24x15x2.7 m (boy x en x yükseklik) boyutlarında, 1000 ton kapasiteli tanklarda liçe sokulmaktadır[41].

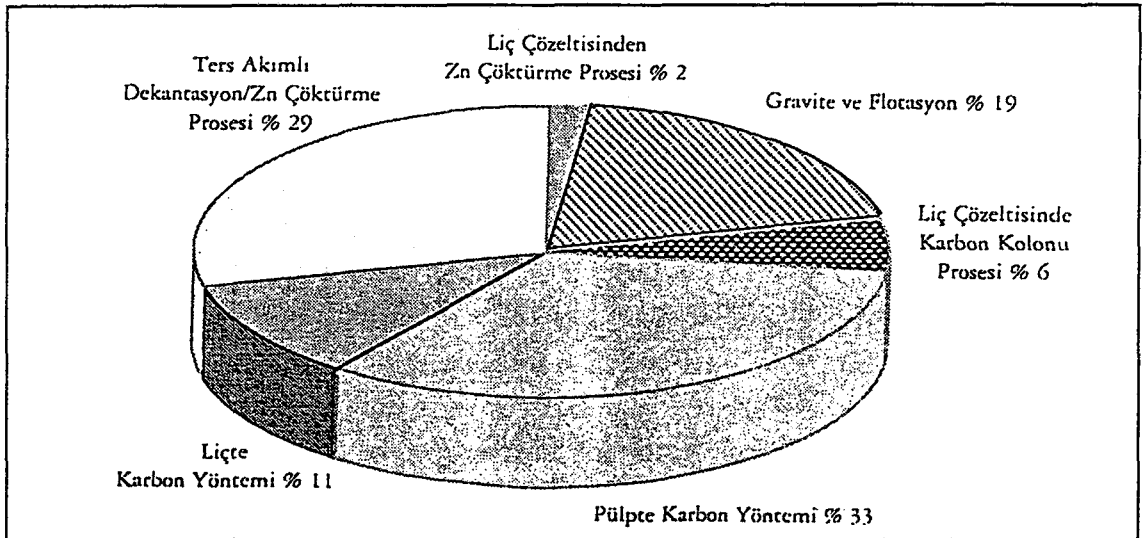
Karıştırmalı Liç (Agitation Leach): Çok küçük altın serbestleşme boyutlarında ve genellikle 15-20 g/t dan yüksek altın içerikli cevherler için uygulanan siyanür liç yöntemidir. İnce boyutlara (- 0.1 mm) öğütülen cevher, ortalama %30-45 katı oranlarında, mekanik karıştırmalı tanklar içinde liç işlemine sokulmaktadır.

Tanklarda tamamlanan liç sonrasında berraklaştırma ünitelerinden alınan temiz çözelti, kıymetli metallerin kazanımı için çeşitli işlemlere tabi tutılmaktadır. Ülkemizde Kütahya, Gümüşköy Gümüş işletmesindeki liç uygulaması bu yöntemle örnek olarak verilebilir[42]

Dünyada altın üretimi ile ilgili çeşitli proses seçenekleri içinde siyanürün kullanıldığı proseslerin oranı % 85 ile birinci sırada yer almaktadır (Şekil.2.5). Günümüzde, liç uygulamasından sonra çözelti içinden altın kazanımına ilişkin prosesler içinde ise; pülpde karbon yöntemi % 33 ve çinko ile çöktürme prosesi % 29 oranında uygulanmaktadır (Şekil.2.6).

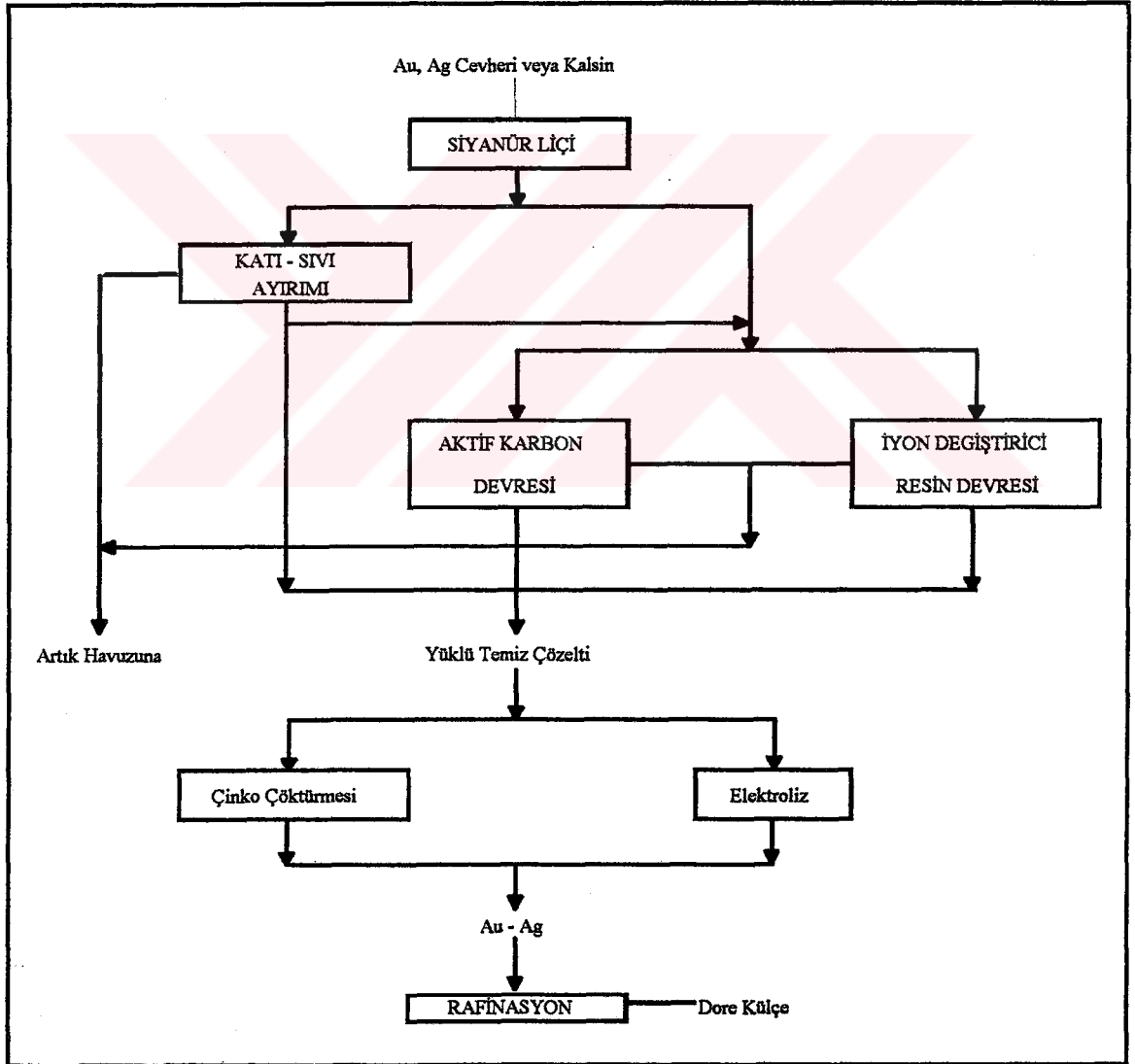


Şekil.2.5. Dünya Altın Üretiminde Au Ekstraksiyon Yöntemleri[10]



Şekil.2.6. Dünya Altın üretiminde Altın'ın Çözeltiden Kazanılması[10]

Birincil oluşumlu altın cevherleşmelerinden altın; siyanür çözeltisi içinde çözüldürüldükten sonra, çözeltiden çinko sementasyonu (Merrill-Crowe) veya karbon adsorbsiyonu ile kazanılır. Klasik siyanürasyon olarak da adlandırılan bu yöntemde, cevher önce istenilen boyuta (genellikle 0.075 mm altı) öğütüldükten sonra, karıştırmalı tank içinde siyanür, kireç ve oksijen kullanılarak çözüldürülür. Çözelti ters akımlı dekantasyon (CCD) ve filtrasyon sistemlerinden sonra çinko tozu kullanılarak katı fazda toplanır. Daha sonra ergitme ve rafinasyon ile saf metal altın elde edilir. Modern bir siyanürasyon prosesine ait genelleştirilmiş akım şeması şekil 2.7'de verilmektedir[42].



Şekil.2.7. Au-Ag Cevherleri İçin Genelleştirilmiş Siyanür Prosesi Akım Şeması[43]

Refrakter Özellikli Altın Cevherlerinin Liçinde Kullanılan Yöntemler:

Doğrudan liç uygulamasına elverişli yapıya sahip olmayan cevherler için tanımlanan "Refrakterlik" kavramı, [31,32,35,39,43,44,45] aşağıda verilen özellikleri içermektedir;

a) Altın ve Gümüşün; geçirgenliği çok düşük mineral yapısı içinde, çok ince boyutlarda (< 5 mikron) bulunması ve siyanür ile temas şansının hemen hemen hiç olmamasıdır. Tane boyutu ile ilgili bu sorunun ince öğütme ile çözülebileceği düşünülebilir.

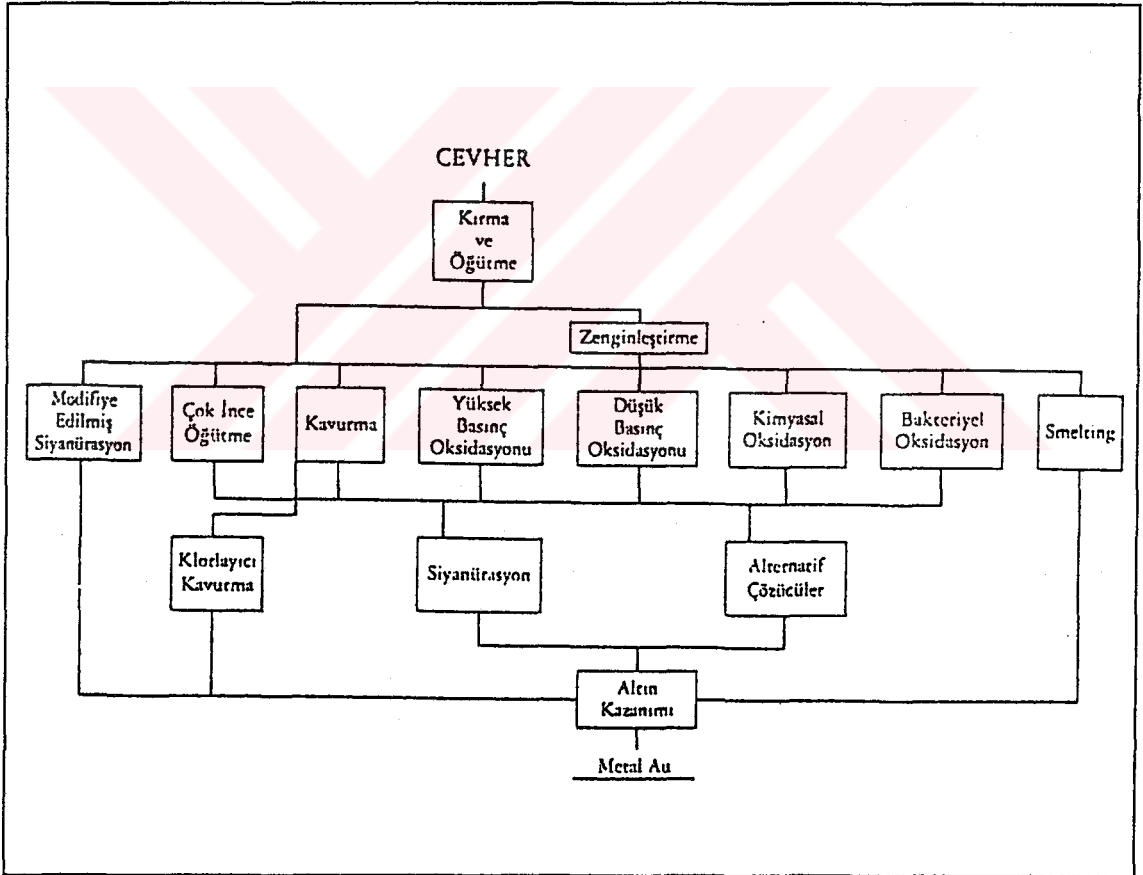
b) Cevher bünyesinde doğal olarak aktif karbonlu yapının bulunması halinde, siyanürle çözündürme işlemi tamamlandıktan sonra, çözeltideki altın, karbon tarafından adsorblandığından verim düşmektedir. Özellikle Nevada bölgesindeki cevherleşmelerde karşılaşılan bu sorun; karbonlu yapının; klorinasyon, basınçlı oksidasyon veya kavurma ile ortadan kaldırılması ile çözülmektedir.

c) Çok yaygın izlenmemekle birlikte Altın'ın; tellürlü, antimuanlı, bizmutlu, bakırlı, selenyumlu, ve kurşunlu 20 civarında bileşiği bulunmaktadır. Bunlar tümüyle refrakter özellik gösterir. Bu tür cevherleşmelerde, sorun; kavurma, kalsiyum oksoklorür ile önışlem, ince öğütme veya çözeltide kurşun tuzlarının kullanımı gibi işlemlerle çözümlenmektedir.

d) Cevher bünyesinde, çözelti içinde oksijeni hızla tüketici etkisi ile pirotin; veya çökelme reaksiyonlarına neden olarak çözünmeyi geciktirici etkileri ile antimuan'lı minerallerin bulunması da cevherlere refrakterlik özellik kazandırmaktadır. Çözeltinin ön havalandırılması, ve düşük pH da liç ile bu sorunlar önlenmektedir.

e) "Katlı refrakterlik (double refractory)" olarak adlandırılan ve yukarıda tanımlanan özelliklerin bazılarının birarada bulunduğu örneklere de rastlanmaktadır. Cevher bünyesinde arsenopirit-pirit ve aynı zamanda karbonlu yapıların bulunduğu bu tür cevherleşmelere Nevada ve Gana'da rastlanmaktadır.

Yukarıda sayılan nedenlerle refrakter yapılı; altın, gümüş içeren cevher veya konsantrelerden; liç işlemine uygun nitelikte ürün girdisi temin ederek verimli çözündürme için bir önışlem uygulaması gerekmektedir.. Bu proses seçenekleri; kavurma[46,47,48,49,50], yüksek veya düşük basınç altında oksidasyon[51,52,53,54,55,56], kimyasal oksidasyon[57,58] ve bakteriyel oksidasyonu[58,60] kapsamaktadır. Ancak uygulanacak önışlemler klasik liç devresine ilave yatırımları gerektirdiği gibi, bazı durumlarda da sadece bu aşamadaki procesten kaynaklanabilecek ciddi sorunlara da neden olmaktadır. Doğrudan liç uygun olmayan refrakter yapılı cevherler için uygulanan önışlem ve liç kademelerini içeren önemli yöntemler şekil.2.8' de verilmektedir.



Şekil.2.8. Arsenikli-Piritli Refrakter Tipteki Altın Cevherleri ve Konsantreleri İçin Proses Seçenekleri[44]

2.3.2.2. Siyanüre Alternatif Reaktifler

Siyanürün; teknik ve ekonomik olarak yaygın uygulama alanlarına karşılık, çevresel kısıtlamalar nedeniyle, siyanüre alternatif olarak düşünülen reaktifler içinde Tiyöüre; Halojenler (Klorür, Bromür, İyodür); Tiyosiyanat; Tiyosülfat; ve Malononitril'ler üzerinde son on yılda önemli sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. Reaktiflerin genel liç özellikleri aşağıda açıklanmaktadır.

* Tiyöüre

Siyanüre alternatif reaktifler içinde, endüstriyel uygulama şansı en fazla olan tiyöüre $[CS(NH_2)_2]$ liçi'nin ilk uygulamaları eski Sovyetler Birliği'nde gerçekleştirilmiştir. Yönteme ilişkin ilk teknik bilgiler, Sovyet araştırmacılar Plaksin ve Kozhukova (1941) nın çalışmalarından öğrenilmektedir[61]. Araştırmacılar, bu çalışmalarında, liç kimyası ve kinetiği hakkında bilgiler vermekte, deneysel olarak siyanüre göre daha hızlı liç kinetiğine sahip olduğunu belirtmektedirler. Günümüze kadar 80 den fazla araştırma yapılmış olan tiyöüre liçi ile tek endüstriyel uygulama örneği Avusturalya'da antimuanlı cevherler üzerinde gerçekleştirilmiş, ancak , liç maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı proses değiştirilmiştir[62].

Altın'ın katyonik bileşik yaparak çözüldüğü tiyöüre liçinde, çözünme hızı, siyanüre göre en az dört kez daha hızlı olmaktadır. Alkali ortamda gerçekleştirilen siyanür liçine göre, asidik ortamda uygulanan tiyöüre liçinde, ortam pH'sını kontrol eden sülfürik asit ve oksitleyici bir reaktif kullanılmaktadır. Yüksek çözündürme verimleri ve düşük tiyöüre tüketiminin sağlanması için en önemli parametreler, redoks potansiyeli (Eh) ve pH olmaktadır. Schulze, liç çözültisinde potansiyel kontrolü için SO_2 kullanımının etkinliği hakkında araştırmalar gerçekleştirmiştir[63].

Tiyöüre'nin siyanüre göre önemli dezavantajı, reaktifin birim fiyatı olmaktadır[64]. Önceki yıllarda siyanüre göre üç kat daha pahalı olan tiyöüre birim fiyatının bugünkü seviyesi ile siyanür fiyatına yaklaşıyor olması, sistemin ekonomik analizinde önemli bir avantaj yaratmaktadır. Tiyöüre liçi ile bugüne kadar gerçekleştirilmiş araştırmalar, liç kimyası ve kinetiği geniş şekilde 3.cü bölümde incelenmektedir.

* Halojenler

Klorür (Cl); Bromür (Br) ve İyodür (I); halojenler içinde, üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülen ve bazı örnekleri endüstriyel uygulama şansı bulan reaktiflerdir[65,66,67,68].

- **Klorür** : Proses, ilk kez 1800'lü yıllarda, doğrudan siyanürasyona uygun olmayan ve ince boyutlu altın içeren sülfürlü cevherlerden, altının kazanılması amacıyla siyanür kademesinden önce kullanılmıştır. Refrakter ve yarı refrakter tipteki cevherler için siyanüre alternatif olarak kullanılan klorinasyon prosesi; karbonatlı cevherlerde siyanürasyon öncesinde ön oksidasyon amaçlı olarak geniş şekilde uygulama alanı bulmuştur .

Klorinasyon prosesinin avantajları olarak; asidik ortamlarda iyi performans göstermesi, hızlı liç kinetiği, yüksek çözme etkisi, pülpte karbon yöntemine uygunluğu ve reaktifin geri kazanılması sayılabilir. Yüksek zehirleyici özelliği ve korozif etkileri yanı sıra aşırı tüketim değerleri ve çözündürme mekanizmasının tam olarak açıklanamamış olması dezavantajlarını oluşturmaktadır. Nevada Newmont Altın işletmesinde, karbonatlı cevherlerin ön işleminde bu prosesin kullanılmasıyla % 85 Au çözünürlüğu elde edilmektedir[67].

- **Bromür** : Son yıllarda üzerinde çok sayıda araştırma yapılmış olan bromür ile altın liçinde, çözelti içinde bromür-bromit iyonlarının yeraldığı sistemde Au(I)-bromür bileşici [AuBr₄⁻], altının klorürlü bileşicine göre daha kararlıdır[68]. Asidik koşullarda, çözeltide bulunan bromür(Br⁻) iyonlarının, altın çözünürlüğünde oksitleyici olarak görev yaptığı düşünölmektedir[69]. Reaktifin, yüksek miktarda tüketimi ve kuvvetli zehirleyici özelliği, dezavantajlarını oluşturmaktadır.

- **İyodür**: Halojenlerden İyodür, altın çözünürlüğünde alternatif bir reaktif olarak çok sayıda araştırmaya konu olmuştur[70]. Bromlu sistemin aksine çok geniş bir pH aralığında altın çözünürlüğu mümkündür. Halojenler içinde altın'ın iyodür bileşici [AuI₄⁻], brom ve klorürlü bileşiklerine göre daha kararlıdır.

Halojenler içinde bromür ve iyodür ile altın liçinin, yakın gelecekte pratik uygulama şanslarının olamayacağı düşünülmektedir. Ancak her iki reaktifle bilimsel araştırmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir.

* Tiyosiyanat

Altın(I) ve Au(III); tiyosiyanatla çözelti potansiyel değerlerine bağlı olarak, kararlı bileşikler oluşturur $[Au(SCN)_2^-]$. Fe^{+3} iyonları; reaksiyon hızı nisbeten yavaş olmasına karşın elverişli bir oksitleyicidir. Hidrojen peroksitin oksitleyici olarak kullanılması halinde ise tiyosiyanat hızla oksidasyona uğrar. Optimum liç pH'sı 2-3 civarındadır[71].

Altın çözünürlüğünde; tiyosiyanat ve ferrik iyon konsantrasyonlarının artışı ile çözünme verimi yükselmekte, fakat reaktif tüketimlerinde artmaktadır. Hızlı liç kinetiği, asidik ortamlarda kullanılabilmesi, yüksek Au çözündürme hızı ve pülpte karbon prosesine uyumluluğu gibi avantajlarına karşılık, hızlı bozunması, cevher mineralojisine duyarlılığı ve gümüşle çözünmeyen bileşik oluşturması reaktifin dezavantajlarıdır.

* Tiyosülfat

Altın ve gümüşün tiyosülfatlı çözelti içindeki çözünürlüklerinin temel prensipleri Kakovski-Tyvrin tarafından verilmiştir[72]. Bir çok araştırmacının çalıştığı bu konuda, Flett ve arkadaşları; gümüş sülfürler üzerinde amonyaklı-tiyosülfat prosesinin temel esaslarını araştırmışlardır. Sistemde kıymetli metallerin çözünme oranı, tiyosülfat ve çözünmüş oksijen konsantrasyonları ve sıcaklığa bağlıdır. Cevher bünyesinde bulunan bakırın, katalizör etkisi ile çözünme oranını arttırdığı ifade edilmektedir[73,74].

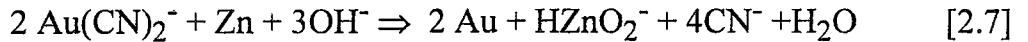
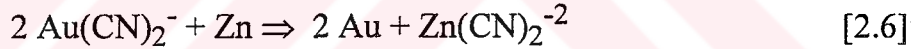
Özellikle karbonatlı cevherler için yüksek performans gösteren tiyosülfat liçinde hızlı liç kinetiği, altınla kuvvetli bileşik $[Au(S_2O_3)_2^{-3}]$ yapma özelliği ve çevresel etkilerinin düşük olması sistemin avantajlarını oluşturur. Pülpte karbon yöntemine uygun olmayan sistemde reaktifin çözeltiden tekrar kazanımı oldukça zordur ve konsantrasyonunun çok iyi kontrol altında tutulması gerekmektedir.

2.3.3. Liç Çözeltilerinden Au ve Ag'nin Kazanılması

Liç çözeltilerinden altın ve gümüşün geri kazanılmasında; **çinko ile çöktürme (Merrill-Crowe)**, **aktif karbon**, **iyon değıştirici reçine ve elektroliz (elektrowinning)** yöntemleri, tek tek veya kombinasyon halinde uygulanmaktadır. Çöktürme yöntemlerinin seçiminde, altın içeren siyanürlü çözeltideki çözünmüş metal konsantrasyonu, önemli bir parametre olmaktadır. Genel olarak, karıştırmalı liç sisteminde alınan yüklü çözelti 2-15 ppm altın içerirken, yığın liçi çözeltisinde altın içeriği 1 ppm veya daha düşük olmaktadır. Liç sonrasında çözeltide bulunan serbest siyanür iyon konsantrasyonları (CN⁻) ise, 20-200 ppm arasında değışmektedir. Tıyoürel çözeltiler içinde uygulanan yöntemler, genel özellikleri ile aşağıda açıklanmaktadır.

2.3.3.1. Çinko İle Çöktürme Yöntemi:

1904 yılında C.W.Merrill tarafından tanımlanan çinko tozu ile çöktürme;



reaksiyonları ile gerçekleşmektedir[31,32,75]. Çöktürme, altın-siyanür iyonlarının çinko yüzeyine transferi olarak gerçekleşen heterojen bir reaksiyondur. Reaksiyonun gelişiminde, reaktif çinko yüzeyine adsorbe olarak, yüzeyde redüksiyon reaksiyonu oluşmaktadır. Sistemde reaksiyon oranı çinko yüzey miktarı ile orantılı olarak gelişmektedir. Barin (1980), ve Nicol (1979) , çinko sementasyonunda, Au(CN)₂⁻ iyonlarının transferinin "Oran kontrollü" bir proses olduğunu deneysel olarak göstermişlerdir[37].

Çinko çöktürme sisteminde, çözelti, çinko ile karşılaştırılmadan önce, hava ve çözünmüş oksijeninden tümüyle arındırılmaktadır. Vakumlama yoluyla oksijeni alınan çözeltideki oksijen konsantrasyonu 0.6-1.3 ppm mertebelerine kadar düşürülmektedir (oksijensizleştirme). Çözeltide oksijenin olması halinde altın tekrar çözeltiye geçmekte, çinko tüketimi artmaktadır.

2.3.3.2. Aktif Karbon Yöntemi:

Aktif karbon, yüksek poroziteli ve birim kütle başına büyük oranda yüzey veren yüksek aktiviteli karbondur ve bu özellik adsorpsiyon mekanizmasında önemli bir parametre olmaktadır[26,31].

Odun kömürü, hindistan cevizi kabukları veya meyva çekirdekleri gibi karbonlu malzemeler, 800-1100°C sıcaklıkta buhar, karbondioksit veya bu gazların karışımı oksitleyici gaz ortamında aktifleştirilmektedir. Kontrollu yanma sonrasında karbon içeren bu maddeler, porozitesi ve yüzey alanı yüksek aktifleştirilmiş karbonlu yapıya dönüştürülmektedir.

Siyanürlü veya klorürlü çözeltiler içinden altının, aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu, porozitesi yüksek karbon tanecikleri üzerine difüzyonu şeklinde gerçekleşmektedir. 1880'li yıllarda tanımlanan proses, 1950'li yıllara kadar çinko ile çöktürme prosesine göre önemli bir avantaj sağlayamamış, ancak 1950'de Zadra tarafından aktif karbondan altın'ın sıyırılması ve alınmasıyla ilgili proses tanımlandıktan sonra[76], özellikle de son 15 yılda önemli gelişmeler sağlamıştır.

Literatürde, $Au(CN)_2^-$ bileşiğinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu mekanizmasının açıklanmasında çeşitli karşıtlıklar bulunmaktadır. Gerçekten de bu adsorpsiyon, infrared spektrofotometre veya x-ray difraksiyonu ile saptanamamaktadır[26].

Endüstriyel ölçekte karbon adsorpsiyon prosesi, ilk kez 1973'de, U.S.Bureau of Mines 'ın katıldığı ortak bir çalışma sonunda Homestake Maden İşletmesi'nde (ABD-Nevada) uygulamaya alınmıştır. Bu tarihten itibaren hızlı bir teknolojik gelişim süreci ile endüstriyel uygulamaları genişletilmiştir. Yöntem aşağıda verilen modifikasyonlarla endüstride uygulanmaktadır[77].

- **Pülpte Karbon Yöntemi (CIP):** Aktif karbon liç işlemi sonrasında liç çözeltilisine ilave edilmektedir.

- **Liçte Karbon Yöntemi (CIL):** Aktif karbon direkt liç tankları içine karıştırılmaktadır.

- **Kolonda Karbon Yöntemi:** Temizlenmiş veya berraklaştırılmış liç çözeltisi karbon yüklü kolonlardan geçirilmektedir.

Endüstriyel ölçekte yaygın kullanım alanları olan çinko çöktürmesi ve karbon adsorpsiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları çizelge 2.11' de özetlenmektedir.

Çizelge.2.11. Çinko Çöktürme ve Karbon Adsorpsiyon Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Çinko İle	Çöktürme
<p>* Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> . Düşük İşletme ve Bakım Maliyeti . Çözeltinin İçerdiği Kıymetli Metal İçeriklerinin Kimyasal sistemi fazla etkilememesi . Sistemin genişletilmesi için düşük yatırım . Yüklü çözeltideki gümüş/altın oranının kazanma verimine etkisi çok az 	<p>* Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> . Yüklü çözeltiye, çöktürme öncesi önışlem gereği . Prosesin enterferans etkili iyonlara karşı duyarlı olması
Aktif Karbon	Yöntemi
<p>* Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> . Yüklü çözeltiye önışlem gerekli değil . Şlamlı ve karbonlu cevherlere uygun . Kıymetli metal konsantrasyonu değişiminden etkilenmeden yüksek kazanım verimleri . % 99.9'a varan kazanma verimleri . Düşük dereceli cevherlerin çözündürülmesi ile elde edilen düşük dereceli çözeltilerden ve ters akımlı dekantasyon uygulamasında oluşan kayıpların olmaması 	<p>* Dezavantajları</p> <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 proses olması . Çinko çöktürmesine göre adsorpsiyon proses basamaklarının pahalı olması . Çok ince karbon taneleriyle altın kaybı . Artığa fazla siyanürün atılması ve tekrar kazanma olanağının olmaması

2.3.3.3. İyon Değiştirici Reçine Yöntemi :

Aktif karbon yönteminin bazı dezavantajlarından dolayı alternatif bir proses olarak iyon değiştirici reğinelerin kullanımı 1940'lardan itibaren araştırılmaya başlanmıştır[31,36,78]. Özellikle uranyum kazanımında endüstriyel ölçekte uygulanmıştır. Bilimsel nitelikte bir çok araştırmaya karşın, Batılı Ülkelerde endüstriyel bir uygulaması bulunmamaktadır. Ancak bu teknolojinin endüstriyel ölçekte Batı Özbekistan, Murantau Altın İşletmesinde kullanıldığı öğrenilmektedir. İşletmede cevher, sarsıntılı masalarda konsantre edildikten sonra, Paçuka tanklarında siyanür liçine etkin bırakılmaktadır. Tanklarda liç çözeltisi iyon değiştirici reçine ile işleme sokulmakta, daha sonra altın, elektrolitik olarak safsızlaştırılmaktadır[26].

2.3.3.4. Elektroliz (Elektrowinning) Yöntemi:

Yüklü siyanür çözeltisinden altının elektrolitik kazanımı, 19.yüzyılda endüstriyel ölçekte "Siemens-Halske Elektrolitik Yöntemi" olarak uygulanmaya başlanmıştır[26,31,79]. Yöntemde, siyanür çözeltisindeki altın, katot olarak hazırlanmış kurşun folyolar üzerinde elektroliz yoluyla toplanmakta, periyodik olarak alınan altın yüklü katotlar kurşun kalıplara dökülmekte ve altın, küpelasyon ile metal olarak kazanılmaktadır.

Yüksek altın içerikli siyanürlü elektrolit çözeltisinin kullanılması, elektriksel verdeğiştirme verimini de arttırmaktadır. Kimyasal reaktiflerle altın çöktürme yöntemlerine kıyasla, elektrolitik yöntemde, elektriksel redüksiyon için herhangi bir reaktif kullanımı sözkonusu değildir ve daha saf altın kazanımı olanaklıdır.

Düşük altın içerikli çözeltilerin elektrolit olarak kullanılması durumunda, düşük akım yoğunluğu, düşük akım verimliliği ve birim katot yüzeyi başına düşük verdeğiştirme olmaktadır.

BÖLÜM.3. TIYOÜRE LİÇİ

3.1. Giriş

Altın, Gümüş gibi kıymetli metallerin cevherlerden kazanımında; ekonomikliği, sistemin kolay uygulanabilirliği ile, değişmeyen bir yöntem olarak yüzyıldan uzun süreden beri kullanılagelen Siyanür Liçi, günümüzde kirletici ve zehirleyici etkisi saviyla dikkatleri üzerinde toplamaktadır. Ayrıca refrakter altın cevherleri olarak sınıflandırılan belli tipteki cevherlerin liçinde siyanür yöntemi verimli olmamaktadır. Bu nedenlerle günümüzde, daha az kirletici ve refrakter tipteki cevherlere daha etkili olan bazı yeni liç reaktifleri araştırılmaktadır. Tiyosülfat, Tiyosiyandır, Tiyöüre, Bromür, İyodür, Klorür, ve Malononitrilin gibi siyanüre alternatif olabileceği düşünölen reaktifler ile bugüne kadar çok sayıda araştırma yapılmasına karşın, endüstriyel ölçekte, bu reaktiflerin kullanıldığı bir uygulama görölmemektedir. Ancak bu reaktifler içinde Tiyöüre, bazı dezavantajlarına karşın siyanüre alternatif reaktifler arasında öncelikli bir yer almaktadır.

Tiyöüre'nin; standart siyanür prosesine göre en önemli avantajlarından birisi sağlık ve çevre faktörü olmaktadır. Tiyöüre'nin doğrudan teması halinde kanserojen etkili olmasına karşın, çevreye olan diğer etkilerinin daha az olduğu bilinmektedir.. Bir liç reaktifi olarak kullanımının dışında, fotoğraf ve fotokopi endüstrisinde, ve de çeşitli organik sentetiklerin bileşiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tiyöüre ile bugüne kadar gerçekleştirilmiş çalışmalar, kapsam ve yöntem açısından üç ana grupta toplanmaktadır.

***Teorik Çalışmalar:** Tiyöüre'nin termodinamik ve kinetik özelliklerinin incelendiği çalışmaları kapsamaktadır. Tiyöüre'nin altın ve gümüşle gerçekleştirdiği bileşikler, liç için uygun oksidasyon-redüksiyon koşullarına ait Pourbaix Diyagramlarının hazırlanması, minerallerin liç ortamındaki davranışları, altın, gümüş ve baz metallerin farklı oksitleyici reaktiflerle olan etkileşimleri bu kapsamdaki çalışmalar içinde yer almaktadır.

***Deneysel Çalışmalar:** Oksitli, sülfürlü ve karbonatlı cevherler ve zenginleştirilmiş sülfürlü önkonsantrelerden altın ve gümüşün kazanılması ile ilgili çalışmaları içermektedir. Refrakter yapılu sülfürlü cevherlerin tiyoüre liçi öncesinde oksitleyici yada sülfatlaştırıcı kavurmaya tabi tutulması, tiyoüre tüketimini hızlandıran çeşitli bileşiklerin ön işlemler ile uzaklaştırılmasını takiben tiyoüre liçi, cevherin özelliklerine ve tiyoüre'ye bağlı parametrelerin incelendiği deneysel çalışmalar bu kapsamda yer almaktadır.

***Endüstriyel Uygulama Çalışmaları:** Altın, gümüş liçinde, çözücü olarak tiyoüre'nin kullanıldığı endüstriyel ölçekli çalışmalar için, günümüze kadar sadece bir proses uygulaması örneği bilinmektedir[62].

1941'de Sovyet Araştırmacılar **Plaksin** ve **Kozhukova** tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda; tiyoüre'nin, siyanüre göre, daha hızlı liç kinetiği olduğu bulunmuştur[61].

Greonewald; çeşitli oksitleyicilerin bulunduğu asidik ortamda, tiyoüre ile altın çözünürlüğü üzerine yaptığı çalışmalarının sonucunda; 0.1 M tiyoüre, 0.1 M sülfürik asit, ve 0.01 M formadidin disülfid bulunan çözeltide, altının çözünme hızının, klasik siyanür çözeltisinden en az beş kat daha hızlı olduğunu göstermiştir [80].

Asitlendirilmiş tiyoüre çözeltisi içinde, oksitleyici olarak Fe^{3+} iyonunun kullanılması ile altının başlangıç çözünme hızının yüksek olduğu, ve reaksiyon hızının oksitleyici reaktifin altın yüzeyine difüzyonu ile kontrol edildiği **Chen ve arkadaşları** tarafından gözlemlenmiştir. Bu çalışmada; % 1.0 tiyoüre, % 0.5 sülfürik asit, ve 0.1 % demir iyonu konsantrasyonlarında, çözeltideki altın ve gümüş çözünürlüğünün; 0.5 % NaCN ve % 0.05 CaO içeren siyanürlü ortama göre on kat daha hızlı olduğu belirtilmektedir[81].

Gabra ve Chtyan; oksitleyici olarak Ozon'u araştırdıkları çalışmalarında, tiyoüre tüketiminin çok yüksek olduğunu, ve altın çözünme hızının liç süresinin uzaması ile azaldığını belirterek, yüksek tiyoüre tüketimi ve düşük çözünme hızının; cevher bünyesinde bulunan sülfürün altın yüzeylerini kaplayarak, tiyoürenin etkisinin azalmasından kaynaklandığına dikkat çekmişlerdir [82].

Schulze; liç çözeltilisine SO₂ ilavesinin tiyoüre ve tiyoüenin dekompozisyon ürünleri arasındaki redoks potansiyelini kontrol ederek reaktif verimliliğinin (yüksek etkinlik, düşük tüketim) yükseltilebileceğini göstermiştir [63].

Fang ve Muhammed; tiyoüre-altın liç sistemi üzerinde yapılmış olan çok sayıdaki çalışmaya rağmen toplanan bilgilerin liç kimyasını tam anlamıyla anlaşılır kılmadığını vurgulayarak, tiyoüenin altın çözünürlüğü üzerindeki tüm redoks eşitliklerinin ele alındığı bir çalışma ile tiyoürel çözeltilerde altın çözünürlüğünün kinetiğini incelemişlerdir [83].

Huyhua ve Gündiler; asidik tiyoüre çözeltilisinde altın ve gümüşün çözünme kinetiğini; 0.02-0.06 M tiyoüre, 0.01-0.09 M sülfürik asitli ortamda, döner disk elektrot kullanarak incelemişlerdir. Ayrıca New Mexico orijinli, düşük tenörlü altın cevheri üzerinde; pH 1.5'da, 0.04 M tiyoüre ve oksitleyici olarak 0.01 M potasyum perokso-sülfat [KHSO₅] kullanarak gerçekleştirdikleri kolon deneylerinde, % 96 Au ve % 3.4 Ag çözünme verimleri elde ettiklerini açıklamışlardır [84].

Bilston ve arkadaşları; 6.1 g/t Au, 5.2 g/t Ag içeren oksitli altın cevherleri ile yaptıkları tiyoüre liçi deneylerinde pH, redoks potansiyeli ve tiyoüre konsantrasyonunu kontrol ederek çalışmışlardır. Tiyoüre konsantrasyonu veya redoks potansiyelin artması ile altın ve gümüş çözünürlüğünün arttığını, ancak aynı zamanda tiyoüre tüketiminin de arttığını saptamışlardır [85].

Pyper ve Hendrix; bünyesinde altın adsorblayıcı olarak bilinen doğal karbon içeren, disemine yapılı ve arsenik içeriği yüksek, altın içeren karbonatlı cevherler üzerinde tiyoüre liçi uygulamışlardır. Çalışmalarında, % 80-85 oranındaki altın çözünme verimlerine karşın, siyanüre göre önemli bir avantaj elde edilemediğini belirtmişlerdir [86].

Sülfür konsantreleri ve otoklav liçi artıklarının asidik tiyoüre çözeltilisi içerisinde çözünme davranışlarını inceleyen **Hiskey;** 0.1 M tiyoüre, 0.5 M H₂SO₄ ve 0.5 M Fe³⁺ içeren çözelti ile 4 saatlik liç sonunda % 83 Au ve % 75 Ag çözünme verimleri elde edildiğini açıklamıştır [87].

Deschenes ve Ghali; altın içeren kalkopirit konsantrelerinin tiyoüre liçi ile ilgili çalışmalarında; oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanmışlardır. 40°C pülp sıcaklığı ve pH 2'nin altında % 95.5 Au ve % 85.4 Ag kazanma verimleri elde etmişlerdir[88].

Bodson; 2.5 g/t Au içeren piritik malzemenin liçi öncesinde; 700°C'da 2 saat ve 400°C'da 2 saatlik iki kademeli kavurma işleminden sonra asidik tiyoüre çözeltilinde, pH 0.8 ve 60°C'lik pülp sıcaklığında, 4 saatlik liç sonunda, % 99 luk altın kazanma verimine ulaşıldığını açıklamıştır[89].

Wen; karbonatlı-killi altın cevherinden flotasyonla elde edilen konsantrelerin 680°C'de kavrulması sonrasında, pH 1.5-2.0 civarında yapılan tiyoüre liçi sonrasında % 95 Au kazanma verimine ulaşabileceğini göstermiştir[90].

Zegarra ve arkadaşları; doğrudan siyanürasyona uygun olmayan manganlı gümüş cevherlerinden tiyoüre kullanarak % 90 Au ve % 50 Ag çözünme verimlerine ulaştıkları çalışmalarında bu metallerin ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir [91].

Lodeishchikov; 4 g/l tiyoüre, 5 g/l sülfürik asit ve 3 g/l demir sülfat içeren tiyoürelili liç çözeltilinde, 8 saatlik liç sonrasında % 92-98 Au kazanma verimine ulaşıldığını göstermiştir[92].

Moussoulos ve arkadaşları; altın ve gümüşün tiyoüre ile liçi öncesinde, kavrulmuş arsenopiritten arseniği uzaklaştırmak için sülfürik asit liçi yapmışlardır. Oksitleyici olarak hava'nın kullanıldığı bu çalışmada, 90 dakikalık liç sonrasında altının % 95'i ve gümüşün ise % 94'den fazlasının asidik tiyoüre liçi ile kazanılabildiğini belirtmişlerdir [93].

Sandberg ve Huiatt; çinko, kurşun, altın ve gümüş içeren kompleks sülfürlü cevherlerde, kurşun ve çinko kazanımından sonra kalan, gümüş klorür ve altın içeren kurşun klorürlü artıkların tiyoürelili çözelti içinde altın, gümüş çözünürlüğünü incelemişlerdir[94].

Yen ve Wyslouzil; sülfürlü flotasyon konsantrelerinin basınç altındaki oksidasyonu ve liçi sonrasında, altın içeren artıklar üzerinde, siyanürasyon ve tiyoüre liçi yaparak sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmada; her iki liç yönteminde eşit altın kazanma verimlerine karşılık, bu verimin tiyoürel çözeltide daha kısa sürede elde edildiğini belirtmişlerdir [95].

Kütahya-Gümüşköy, Pasa cevherlerinden yüksek basınç altında ön oksidasyonu takip eden tiyoüre liçi sonrasında gümüşün % 98 verimle kazanılabildiği **Açma ve arkadaşları** tarafından gösterilmiştir. Bunun için iki liç kademesi önerilmektedir. Birinci kademeyi oluşturan ön oksitleyici liçte (oksijen basıncı altında sülfürik asitli çözeltilerde) gümüş, oksijen etkisiyle kompleks sülfürlü yapıdan ayrıştırılmakta, ikinci aşamada ise tiyoüre liçi ile çözeltiye alınmaktadır [96].

3 2. Reaksiyon Kimyası ve Kinetiği

Hidrometalurjik proseslerin temel prensipleri başlığı ile Bölüm 2.3.2.1' de verilen teorik bilgilerin ışığı altında, bugüne kadar gerçekleştirilmiş literatür çalışmaları değerlendirilerek altın'ın tiyoürel çözeltide çözünme reaksiyonlarının kimyası ve kinetiği açıklanmıştır.

* Reaksiyon Kimyası

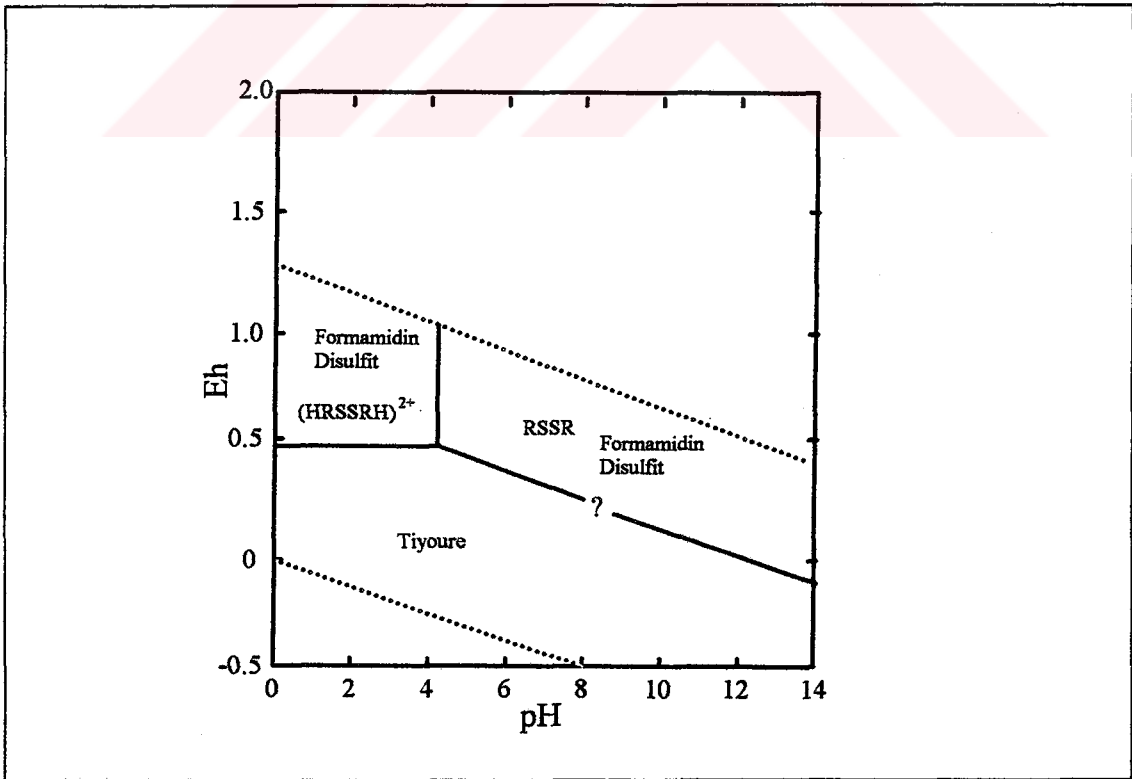
Asidik tiyoüre çözeltisinde altın ve gümüş'ün çözünürlüğü; metal iyonu, tiyoüre ve ortamda bulunacak bir oksitleyici reaktifin beraberliğinde gelişen reaksiyon sonucu oluşur. Organik bir bileşik olan Tiyoüre, [CS(NH₂)₂], suda kolay çözünen, oldukça kararlı bir çözelti fazı oluşturur. Altın ve gümüş; asidik tiyoürel çözelti içinde kararlı, moleküler formda katyonik bileşikler halinde çözünür. Çözünme reaksiyonları aşağıda verilmektedir[97].





Altın, tiyöüre kompleksinin 25°C'da elektrik potansiyel değeri, 0.38 volt, (Standart Hidrojen Elektrodu- vs SHE) ve reaksiyon denge sabiti, 9.1×10^{21} (pK 22)' dir. Bu değerler, altın-TU bileşiğinin, altın-siyanür bileşiğinden daha kararlı olduğunu göstermektedir. Tiyöüre liç sisteminin termodinamiğini açıklayan, TU-H₂O sistemine ait Eh-pH denge diyagramı şekil.3.1'de verilmektedir.

Tiyöüre'nin; [3.3] eşitliğine göre gelişen oksidasyon reaksiyonu, pH'nın 4.3'den küçük olduğu durumlarda H⁺ iyonu içermemekte, bu durumda sistemin potansiyeli pH'dan bağımsız olmaktadır. pH'nın 4.3'den büyük olması durumunda ise, oksidasyon reaksiyonu H⁺ iyonu içerecek şekilde [3.4] nolu eşitlikte verildiği gibi gerçekleşmektedir.



Şekil.3.1. Tiyöüre Çözeltisine Ait Eh-pH Denge Diyagramı[99]

Hava ve oksijen gibi oksitleyicilerin yeterli bulunmadığı tiyoüre liçinde, sistem içinde doğal olarak bulunacak formamidin disülfid (FD) dışında, demir sülfat, hidrojen peroksit, ozon, permanganat gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Bu oksitleyicilerin varlığında, okside olan tiyoürenin ilk reversibil oksidasyon ürünü formamidin disülfid' dir. [3.3] nolu oksidasyon reaksiyonu, ferrik iyonlarının bulunduğu ortamda daha yavaş iken, hidrojen peroksit veya ozon'un bulunduğu ortamda daha hızlı olmaktadır. Reversibil olan [3.4] nolu reaksiyon, potansiyel değerine bağlı olarak, geri dönüşümsüz (irreversibil) tiyoüre, elementel sülfür ve siyanamid $[CN(NH_2)_2]$ formlarına dönüşmektedir[87].

Liç sırasında, uygun pH ve Eh koşullarında tiyoüre-formamidin disülfid ikilisi ile altın arasında; [3.1] ve[3.4] nolu eşitliklerin bileşimi olarak gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmektedir. Reaksiyon potansiyel değeri 0.04 V olmaktadır.



***Reaksiyon Kinetiği**

Tiyoüre; altın, gümüş ve baz metallerle kararlı bileşikler oluşturur. Au(I) ve Ag(III) tiyoüre bileşikleri diğer bazı metallere göre daha karardır. Tiyoüre'nin çeşitli metallerle yaptığı bileşikler reaksiyon sabitleriyle Çizelge 3.1'de verilmektedir. Çizelge deki değerlere göre altın ve gümüşün, tiyoüre ile, diğer baz metallere oranla daha kararlı bileşikler oluşturacağı anlaşılmaktadır.

Asidik tiyoürelili (TU) ortamda altın ve gümüşün çözünürlüğünün kinetiği; döner disk elektrotun kullanıldığı çözündürme deneyleri ile saptanır. Elde edilen araştırma sonuçlarına göre çözündürme prosesinin difüzyon kontrollü (Kütle transferi) olduğu belirtilmektedir. Nitekim Hiskey [87] tarafından, 2-35°C sıcaklık değerlerinde 2.03 kcal/mol; ve Groenewald [80] tarafından ise, 3-35°C sıcaklık aralığında saptanmış 6.7 kcal/mol olan aktivasyon enerjisi değerleri, tiyoüre içinde altın çözünürlüğünün "Difüzyon Kontrollü" olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.1. Bazı Metal-Tiyöüre Bileşiklerinin Reaksiyon Sabitleri

Bileşik	Reaksiyon Sabiti (pK)
$Au(TU)_2^+$	21.75
$Cu(TU)_4^{2+}$	15.40
$Ag(TU)_3^+$	13.10
$FeSO_4(TU)^+$	6.64
$Cd(TU)_4^{2+}$	3.55
$Pb(TU)_4^{2+}$	2.04
$Zn(TU)_2^{2+}$	1.77

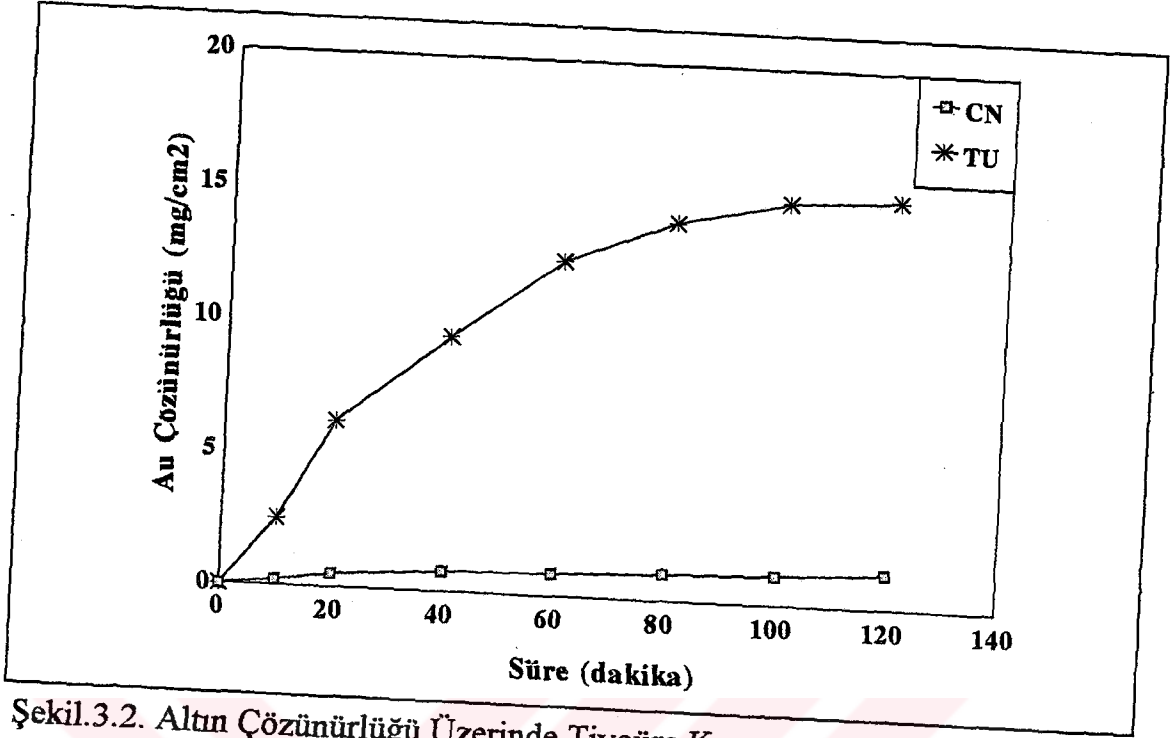
3.3. Tiyöüre Liçi Parametreleri

Liç sisteminde; tiyöüre konsantrasyonu, redoks potansiyeli, çözelti pH'sı, sodyum sülfid ilavesi ve sıcaklık önemli parametreler olmaktadır.

* Tiyöüre Konsantrasyonu

Siyanürasyona alternatif olarak düşünülen tiyöüre'nin en büyük dezavantajı yüksek değerlerde reaktif tüketimidir. Uygulamada çoğunlukla 5-30 g/L değerlerinde kullanılarak siyanürle kıyaslanan tiyöüre'nin; bu gün ulaşılan noktada maksimum 2 g/L mertebelerinde kullanılabilmesi halinde siyanüre rakip olabileceği hesaplanmaktadır[98].

Yüksek tiyöüre konsantrasyonlarında altın çözünme oranı artmakla birlikte, belirli değerlerin üzerinde reaktifin hızla bozunması (Degradation) ve aşırı tüketim gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Reaktifin etki değerinin taze çözeltilerde daha yüksek olduğu ve süreye bağlı olarak azaldığını gösteren sonuçlara da rastlanmaktadır. Groenewald bir çalışmasında[80]; hazırlanan reaktifin soğutulmuş ortamlarda tutulması ile etki değerinin azalması probleminin engellenebileceğini belirtmektedir. Tiyöüre konsantrasyonunun altın çözünürlüğüne etkisi ile ilgili örnek bir sonuç, siyanürle mukayeseli olarak şekil 3.2'de verilmektedir[99].



Şekil.3.2. Altın Çözünürlüğü Üzerinde Tiyöre Konsantrasyonunun Etkisi
[10 g/l TU, 1g/l Fe⁺³ ; 5 g/l NaCN, 0.5 g/l CaO]

* Redoks Potansiyeli

Tiyöre liçinde; oksitleyici olarak formamidin disülfid'in yanı sıra hidrojen peroksit, sodyum peroksit, çözülmüş oksijen, demir sülfat, ozon, manganedioksit, ve potasyum permanganat'ın kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmış[61,80,81,82,90,96,100,101], Fe⁺³/Fe⁺² iyon çiftinin 0.77 volt'luk oksidasyon potansiyeli ile en uygun oksitleyici olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir.

Altının çözünme reaksiyonunda, ortamda ferrik iyonlarının olması halinde reaksiyon hızının, tiyöre ve ferrik iyon konsantrasyonlarına bağlı olduğu; ve değişik pH değerlerinde stokiometrik olarak 1 mol tiyörenin 1 mol ferrik iyonu ile reaksiyona girdiği belirtilmektedir[102]. Oksitleyici reaktif olarak demir sülfat'ın kullanıldığı bir çalışmada, çözelti potansiyel değerlerinin değişiminin altın çözünürlüğü üzerindeki etkileri ile ilgili bir araştırma sonucu ise çizelge 3.2'de verilmiştir[103].

Çizelge.3.2. Çözelti Potansiyel Değerlerinin Değişimine Göre Altın Çözündürme Verimlerindeki Değişim [103]

Redoks Potansiyeli(mV)	Tiyöüre Konsantrasyonu	Au Çözündürme Verimi(%)	Tiyöüre Tüketimi(kg/t)
150	1.2	24	2.15
135	2.4	48	2.40
175	1.2	69	4.50
200	1.2	77	9.80
150	2.4	76	2.70
150	4.8	87	12.10

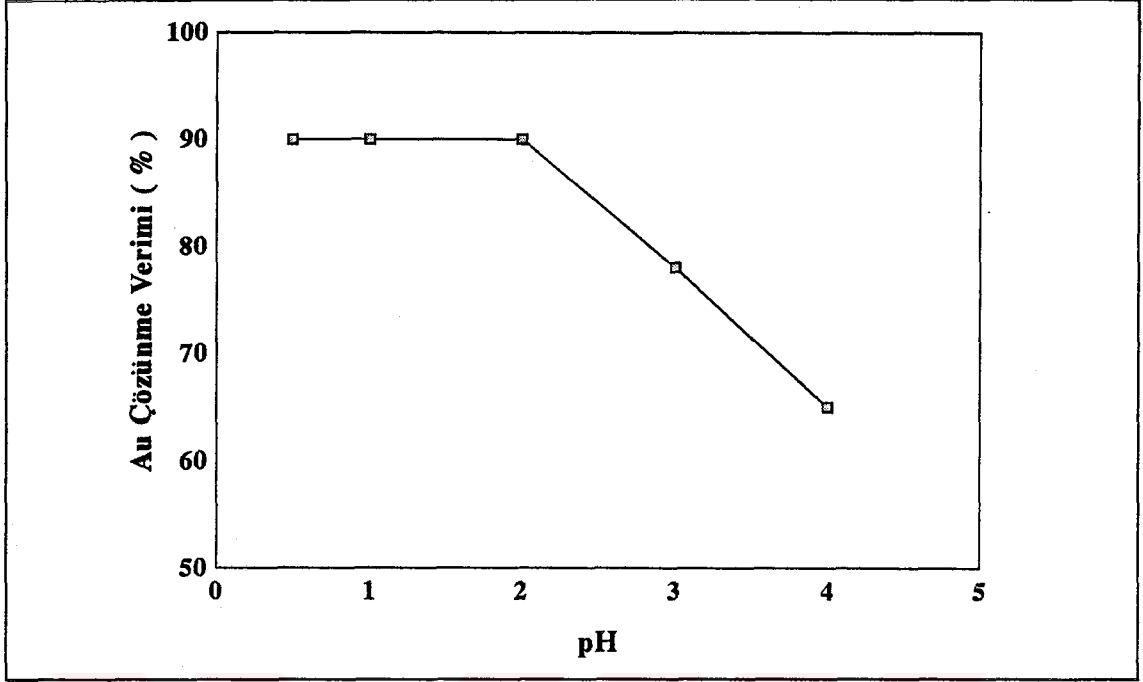
* pH Etkisi

Bölüm 3.2'de tiyöüre liçi kimyası ve kinetiği başlığı altında, sulu çözelti içinde tiyöüre bileşiklerinin; pH ve oksidasyon potansiyelinin fonksiyonu olarak kararlı olduğu bölgeler şekil 3.1'de verilmiştir[97].

Liç ortamında bulunan ve oksitleyici olarak işlev yapan formamidin disülfid'in dekompozisyonundan dolayı sistem pH'sının 4.3 altında tutulması gereği açıkça anlaşılmaktadır. Liç sisteminde pH'nın sınırlılığı kavramı için ikinci bir parametre ise oksitleyici olarak kullanılan ferrik sülfat'ın hidrolizidir. Bu reaksiyon ise sistemde pH'nın üst limitini 3 ile sınırlamaktadır[102]. Tiyöüre liçinde, piritli bir malzemedeki altın çözünürlüğünün, ortam pH'sına bağlı olarak değişimini gösteren bir araştırma sonucu şekil 3.3' de verilmektedir[82].

* Sıcaklık Etkisi

Altın-tiyöüre reaksiyonlarına ait aktivasyon enerjisi değerlerinin saptandığı araştırmalardan, altın çözünürlüğü incelenmiştir. Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalarda, tiyöürenin değişik sıcaklık koşullarında dekompozisyonu ile ilgili bilgiler değerlendirildiğinde, tiyöürel çözeltelerde, 22-25°C sıcaklıklarda optimum liç verimlerinin elde edildiği belirtilmektedir[82].



Şekil.3.3. pH Değişiminin Altın Çözünürlüğü Üzerindeki Etkisi[82]

* Sodyum Sülfid Etkisi

Çözeltilerin redoks potansiyeline bağlı olarak gelişen tiyoüre dekompozisyonu, potansiyel artışı ile hızlanmaktadır. Bu konuda bir araştırma yapan Schulze; tiyoürenin oksidasyonu sonrasında oluşan formamidin disülfid'in redüksiyonu için, çözeltilere, sodyum sülfid kullanarak SO_2 verilmesi durumunda tiyoüre/formamidin disülfid konsantrasyonununun 1/1 oranıyla, ideal liç koşulunu sağlayacağını göstermiştir[63]. Benzer bir çalışmada ise Bilston ve arkadaşları, yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında düşük redoks potansiyel (150 mV) değerlerinin sağlanması gerektiğini, bunun için liç ortamında potansiyel dengesinin, SO_2 kullanımı ile optimize edilebileceğini tanımlamışlardır[85].

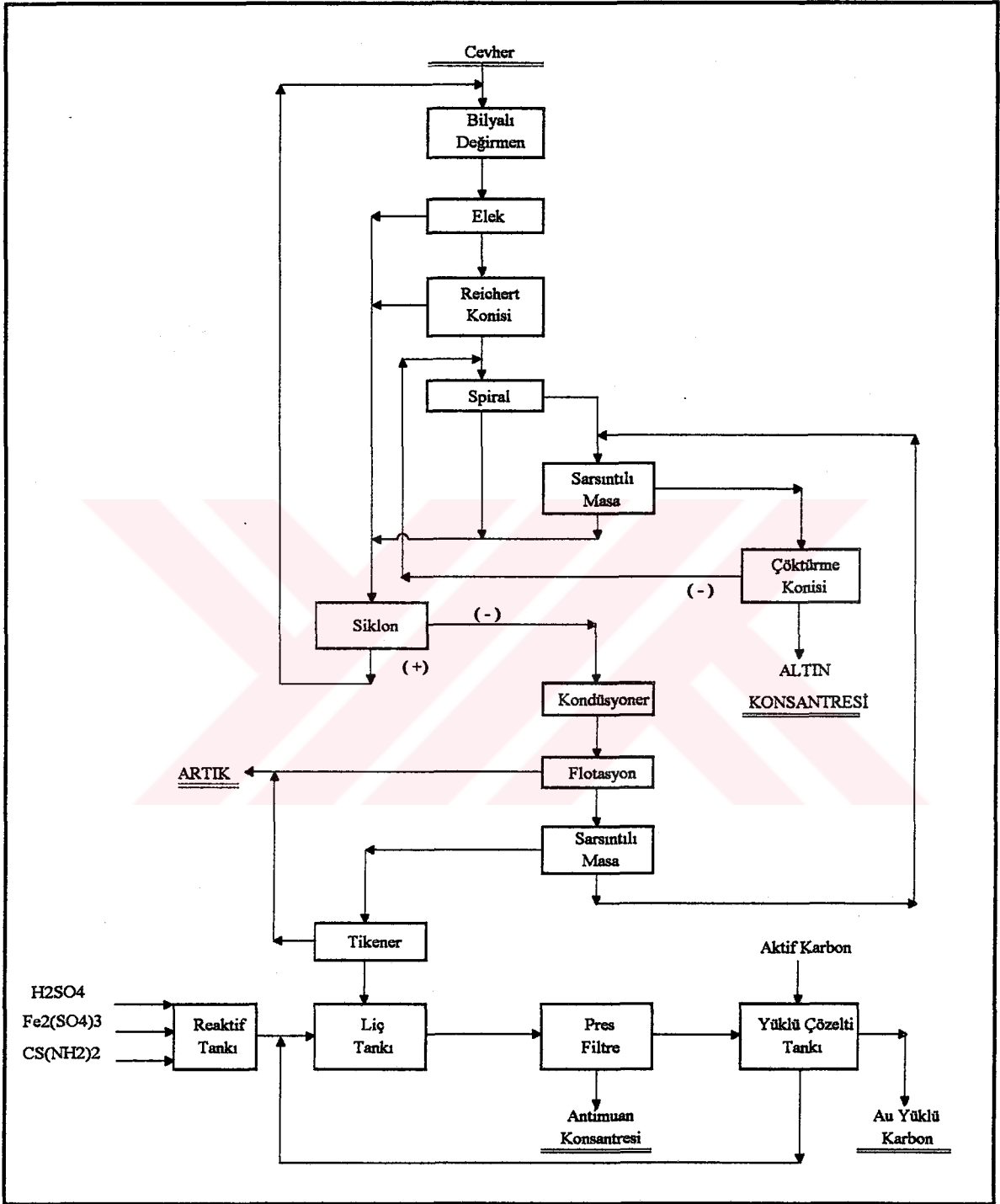
3.4.Endüstriyel Ölçekte Bir Tiyoüre Liç Prosesi Örneği

Avustralya'da "New England Antimony Mines-NEAM" işletmesi; Armidale'nin yaklaşık 30 km doğusunda, Hillgrove sahasında küçük ölçekte bir antimuan-altın madeni ve zenginleştirme tesisine sahiptir.

1980'li yıllara kadar antimuan konsantresi üreten işletme, bu tarihlerde, mevcut tesisine tiyoüre liç üniteleri ekleyerek yaklaşık iki yıl süreyle gravite-flotasyon-tiyoüre liç devrelerinden oluşan sistemde antimuan ve altın konsantreleri kazanmıştır[62]. Tiyoüre liçinin küçük ölçekte ilk endüstriyel uygulama örneği olan proses akım şeması aşağıda genel hatlarıyla özetlenmiştir.

Antimuan Cevheri ortalama % 4.5 Sb ve 9 g/t Au içermektedir. 1969 yılında işletmeye alınan tesisde sadece antimuan konsantresi üretimine yönelik flotasyon uygulaması sürerken, altın fiatlarındaki hızlı artış sonucu sisteme 1976 yılında gravite konsantrasyon üniteleri de ilave edilmiştir. Flotasyon devresinden alınan konsantreler arsenik seviyesini düşürmek ve ince taneli altını kazanmak üzere iki adet sarsıntılı masadan geçirilmektedir. Bu proses sonunda % 68 Sb içerikli antimuan konsantresi % 95 verimle alınmaktadır.

Yaklaşık 30-40 g/t Au içeren antimuan konsantresinin izabesi sırasında bu değerlerdeki altın varlığı prim yapmamıştır. Bu nedenle 1981 yılında konsantrelerden altının kazanılmasına yönelik olarak siyanürasyon dahil çeşitli proses alternatifleri üzerinde araştırmalar yapılmış, en uygun sonuçlar tiyoüre liçi'nden elde edilmiştir. Bu verilere dayanılarak 1982 yılında saatte 1 ton kapasiteli bir liç sistemi devreye alınmıştır. Akım şeması şekil 3.4' de verilen sistemde tiyoüre liç süresi 15 dakikadan kısa bir sürede tamamlanmaktadır. Liç çözeltilisinden 6000-8000 g/t konsantrasyonlarında altın'ın, aktif karbon üzerine adsorblanarak kazanıldığı bu sistemde % 50-80 arasında Au kazanma verimleri, ortalama 2 kg/t tiyoüre tüketimi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Avustralya - NEAM Tiyoüre Liç Prosesi Akım Şeması [62].

BÖLÜM.4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Altın ve gümüş potansiyeli ve kazanım yöntemlerine ilişkin Dünya ve Türkiye'deki durum, bundan önceki bölümlerde incelenmiştir. Son yıllardaki gelişmeler altın ve gümüş madenciliğinin, ekonomik boyutlarıyla önemli bir yer tutacağını göstermektedir. Ülkemiz gündeminde altın madenciliği ile eş zamanlı olarak konuşulmaya başlanan, çevresel değerlerin korunmasına ilişkin değerlendirmelerde, çıkış yolu, her ikisinin ortak noktalarını ülke çıkarları doğrultusunda buluşturmadır. Konunun teknik boyutu, öncelikli olarak çağdaş teknolojilerin ve araştırma, geliştirme çalışmalarının yakından takibi ve ülke koşullarına göre değerlendirilmesi ile mümkün olacaktır.

Yukarıda genel hatları ile özetlenen konunun, teknik boyutuna ilişkin bir araştırma, bu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Altın, gümüş gibi kıymetli metallerin değerlendirilmesine yönelik literatür araştırmaları, Dünya ölçütlerinde uygulanan teknolojiler incelenerek, özellikle altın, gümüş içeren sülfürlü cevherlerden kıymetli metallerin kazanımında, klasik prosesdeki siyanür'e alternatif bir liç reaktifi olan tiyoüre, çeşitli parametreleri ile, laboratuvar düzeyinde araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar, altın içeren Küre sülfürlü, bakırlı pirit cevherleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, flotasyonla zenginleştirilmiş ön konsantrelerin alınması, bu konsantreler üzerinde Tiyoüre liçi parametrelerinin araştırılması öngörülmüştür.

Ancak, cevher yapısının tanımlanması ve altının davranışının belirlenmesi amacıyla yapılan ön deneylerde, altının, flotasyon ile ayrılan kalkopirit ve pirit konsantreleri ve gang mineralleri içinde düzensiz olarak dağıldığı saptanmıştır.

Bu araştırma, refrakter nitelikli, bakırlı ve piritli sülfür cevheri niteliğinde olan ve altın içeren Küre Cevher'inden, doğrudan selektif tiyoüre liçi yöntemiyle altının kazanılmasında, orijinal nitelik taşımaktadır. Bu araştırma ile Dünya ve ülkemizdeki bilimsel verilere, teknoloji ve ekonomiye katkıda bulunmaktadır.

4.2. Deneylere Esas Olan Numunenin Özellikleri

Üzerinde araştırmaların gerçekleştirildiği cevher numunesi, Karadeniz Bölgesi Küre Bakırlı Pirit İşletmesi, Aşıköy Maden Sahasında, kuvarsa zengin masif sülfürlü cevher zonundan alınmıştır. Kimyasal analiz sonucu, cevher numunesinin, % 1.45 bakır, 19.47 g/t altın ve 15.5 g/t gümüş içerdiği saptanmıştır. Numunedeki altın ve gümüş içeriklerinin standart sapmasını belirlemek amacıyla, ABD, Nevada-Reno'da "Legend Inc" laboratuvarında, 11 adet tuvenan numunenin analizleri yaptırılmış, çok küçük bir standart sapma ile aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür. Yöre cevherleriyle yapılan çeşitli araştırmalar, [106], altın içeriğinin, 0.1 ile 2.4 g/t arasında değiştiğini göstermektedir. Bu nedenle, sözkonusu cevher numunesi, altın içeriği yönünden yöre cevherini temsil etmemekte, ancak maden sahasında yer yer yüksek altın içerikli zonların bulunabileceğini göstermesi açısından önem kazanmaktadır. Diğer taraftan Tiyoüre liç mekanizmasının araştırıldığı bu çalışma kapsamında, altın içeriğinin bu seviyelerde olması, literatürde karşılaşılan çalışma sonuçları ile mukayese yapabilmek açısından uygun bir örnek olarak değerlendirilmektedir. Deneysel çalışmalar öncesinde cevher numunesi üzerinde, fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla, numune tanımlama analizleri yapılmıştır.

4.2.1. Boyut Dağılım Özellikleri

Maksimum tane boyutu 50 mm civarındaki deney numunesi, öncelikle 1mm boyutu altına kırılmış, uygulanacak liç işlemlerine uygun olarak 0.1mm ve 0.038 mm boyutlarına indirilmiş, daha sonra, -1 mm ve -0.1 mm boyutlu temsili örneklerde boyut ve boyuta göre altın ve bakır dağılımları saptanmıştır. Tamamı 1 mm altındaki numuneye ait sonuçlar çizelge 4.1 de, 0.1 mm boyutu altındaki numuneye ait sonuçlar ise çizelge 4.2 de verilmektedir.

Çizelge.4.1. Boyutu 1 mm Altına İndirilmiş Numunenin Boyuta Göre Altın ve Bakır Dağılımları

Boyut Aralığı mm	Miktar %	İçerik		Dağılım -%-	
		Au (g/t)	Cu (%)	Au	Cu
-1.0 + 0.500	7.7	4.35	0.62	1.7	3.3
-0.500 + 0.100	18.3	16.53	0.76	15.5	9.5
-0.100 + 0.053	15.7	19.21	1.53	15.5	16.3
-0.053 + 0.038	24.1	22.00	1.70	27.2	27.9
-0.038	34.2	22.89	1.85	40.1	43.0
T O P L A M	100.0	19.51	1.47	100.0	100.0

Çizelge.4.2. Boyutu 0.1 mm Altına İndirilmiş Numunenin Boyuta Göre Altın ve Bakır Dağılımları

Boyut Aralığı mm	Miktar %	İçerik		Dağılım -%-	
		Au (g/t)	Cu (%)	Au	Cu
-0.100 + 0.074	6.4	12.13	0.57	4.0	2.5
-0.074 + 0.053	9.2	10.78	1.29	5.1	8.2
-0.053 + 0.038	27.4	20.66	1.41	29.2	26.8
-0.038	57.0	20.99	1.58	61.7	62.5
T O P L A M	100.0	19.39	1.45	100.0	100.0

Boyut aralıklarındaki altın ve bakır dağılımları incelendiğinde, küçük boyutlarda, altın ve bakır'ın birlikte hareket ettikleri görülmektedir.

4.2.2. Kimyasal Özellikler

Numune hazırlama tekniklerine uygun olarak, tamamı 0.038 mm boyutu altında hazırlanan örnek numunenin tam kimyasal analizinde, altın ve gümüş değerleri ateş analizi (Fire Assay), demir ve kükürt değerleri gravimetrik yöntemlerle, diğer element analizleri ise ICP (Inductive Coupled Plazma) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yukarıda tanımlanan yöntemlerle gerçekleştirilen tam kimyasal analiz sonuçları çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge.4.3. Deneylere Esas Olan Numunenin Tam Kimyasal Analizi

Element	Analiz	Element	Analiz		
Au	g/t	19.47	Cu	%	1.45
Ag	g/t	15.50	Fe	%	33.49
Cr	g/t	148	S	%	39.68
Pb	g/t	128	SiO ₂	%	18.92
Mn	g/t	123	Al ₂ O ₃	%	1.05
Ni	g/t	51	K ₂ O	%	0.29
Bi	g/t	49	Zn	%	0.22
Zr	g/t	28	MgO	%	0.17
V	g/t	21	CaO	%	0.15
Ba	g/t	22	TiO ₂	%	0.07
Sb	g/t	18	Co	%	0.035
Mo	g/t	15	As	%	0.033
Nb	g/t	10	Na ₂ O	%	0.030
Y	g/t	10	P ₂ O ₅	%	0.01
U	g/t	5			
Th	g/t	3			
La	g/t	2			

4.2.3. Mineralojik Özellikler

Üzerinde araştırmaların gerçekleştirildiği cevher numunesinin yapısal ve mineralojik özelliklerini belirlemek için seçilen karakteristik örneklerden parlak kesitler hazırlanmıştır.

Kesitlerin mikroskobik incelemelerinde, başlıca mineralin pirit olduğu, ayrıca, nabit altın, elektrum, kalkopirit, sfalerit, bornit, kovelin, kalkozin, karolit, tennantit, markasit, melnikovit, pirotin, manyetit, kromit, anataz, kuvars ve kalsit varlığı saptanmıştır.

Pirit: Özbiimli, yarı özbiçimli taneler halinde, açık kremsi beyazdan, sarıya kadar değişen renklere izlenmektedir. Boyutları 5 mikron ile 3 mm arasında bulunan mineralin, ortalama boyutu 50 mikron civarındadır. Piritlerde, kataklastik doku belirgin olup, kırık ve çatlaklar boyunca kalkopirit, bornit, karolit, nabit altın, melnikovit, kuvars ve kalsit mineralleri izlenmektedir. Yer yer boşluklarda 1 ile 30 mikron arasında değişen boyutlarda melnikovit (framoidal pirit) yığışımları ile, konsantrik, kabuksu yapılarda pirit oluşumları gözlenmektedir. Öz biçimli pirit tanelerinin içinde kapanım halinde 10 ile 25 mikron arasında değişen boyutlarda pirotin, manyetit, kromit ve anataz mineralleri izlenmektedir. Kuvars ve kalsit mineralleri içinde, çoğunlukla, saçılımlar halinde pirit bulunmaktadır (Resim.1).

Kalkopirit : Çoğunlukla kataklastik piritlerin kırık ve çatlaklarında, çatlak dolgusu ve özbiçimli pirit tanelerinin aralarını dolduran, matriks yapıcı mineral olarak izlenmektedir (Resim.2). Kalkopirit, özbiçimli piritleri ornatmakta, buna karşılık bornit ve karolit tarafından ornatılmaktadır. Kalkopirit içinde kapanım ve ayrılımlar halinde, boyutları 30 mikron civarında sfalerit tanelerine rastlanmaktadır (Resim.3). İncelenen kesitlerde, değişik oranlarda bulunan bornit, genellikle pirit ve kalkopiritlerin kırık ve çatlaklarında izlenmektedir (Resim.4). Bazı örneklerde bornit, kalkopirit ve pirit ile birlikte konsantrik, kabuğumsu yapılar oluşurmaktadır.

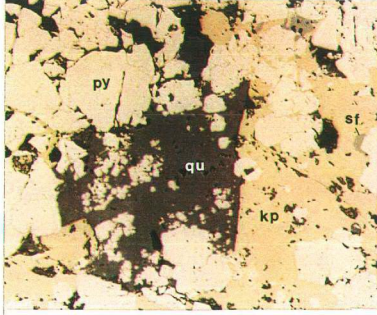
Nabit Altın . Özellikle özbiçimli pirit tanelerinin kataklastik çatlaklarında, kalkopirit ve bornit ile birlikte izlenmekte, tane boyutları 5 ile 40 mikron arasında değişmektedir (Resim.5). İncelenen örneklerde nabit altın, çoğunlukla küçük taneler halinde, yer yer kataklastik piritlerin kırıklarında, çatlak dolgusu olarak da gözlenmektedir. Yapılan incelemeler, nabit altın'ın bornit ve karolit ($CuCo_2S_4$) ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

Elektrum : İncelenen örnek kesitlerde, çoğunlukla kırık ve çatlakları kuvars ile çimentolanmış, kalkopiritçe fakir, masif ve sert yapılı piritler içinde bireysel taneler halinde izlenmektedir (Resim.6). Boyutları 2 ile 35 mikron arasında değişmektedir.

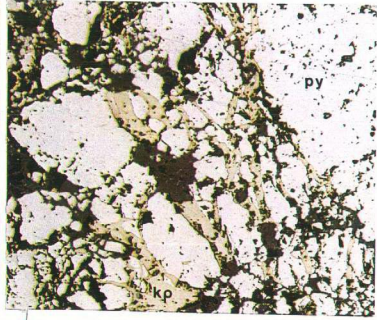
4.3. Materyal ve Metod

Altın ve gümüş içeren sülfürlü bakır cevheri üzerinde, kimyasal çözündürme (Liç) deneylerini gerçekleştirmek için, döner şişe (bottle roll) (Resim.7) ve karıştırılmalı beher (agitated beaker) deney düzenekleri kullanılmıştır. Belirli bir standartı olmamasına karşın, döner şişe testlerinde boğaz kısmı dar, cam veya plastik şişeler kullanılmaktadır. Özellikle gaz çıkışı nedeniyle sorun doğurabilecek türdeki işlemlerde şişe ağzları açık tutulmakta, ancak şişeler, döndürme ruloları üzerinde hazırlanmış özel düzeneklere yerleştirilerek, ağız kısmı yukarıya doğru açılı olacak şekilde döndürülmektedir . Kapalı şişe testi, gaz çıkışları gibi bir sorunun olmaması durumunda, daha dengeli ortam sıcaklığı ve uzun süreli liç koşullarında buharlaşma kayıplarının olmaması gibi avantajları nedeni ile seçilmektedir. Deney koşullarına göre, pülpte katı oranları % 10 ile % 50 arasında olmaktadır.

Deneysel çalışmalar sırasında, planlanan deney koşullarına göre 150, 500, 1000 ml hacimli plastik şişeler kullanılmıştır. Döner şişe deneylerinde her değişken için ayrı numune ile deney düzeneği hazırlanmış, liç süresinin değişken olduğu karıştırılmalı beher deneylerinde (Resim.8)ise, farklı sürelerde çözüldüden alikotlar çekilmiş, alınan alikot miktarında yeni çözelti ilave edilmiştir.



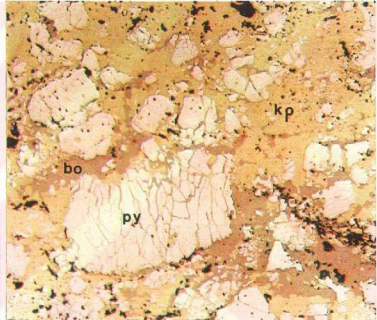
Resim 1.(Büy.200) Pirit (py) Tanelerinin Boşluklarında İzlenen Kalkopirit (kp)-Kuvvars (qu) ve Sfalerit (sf) (1 cm= 50 µm)



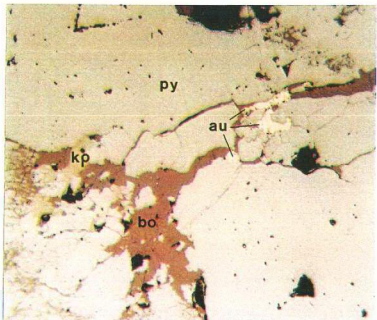
Resim 2.(Büy.200) Pirit (py) Tanelerinin Kırık ve Çatlaklarında İzlenen Ağsı Yapıdaki Kalkopirit (kp) (1 cm= 50 µm)



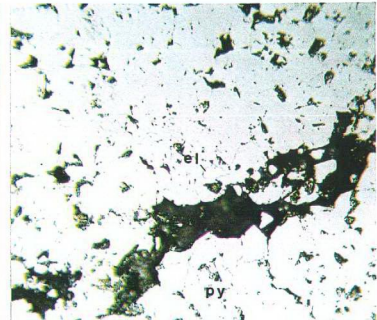
Resim 3.(Büy.200) Pirit (py) Tanelerinin Boşluklarında İzlenen Kalkopirit (kp) ve Sfalerit (sf) (1 cm= 50 µm)



Resim 4.(Büy.200) Bornit (bo) Tarafından Ornatılan Kalkopirit (kp) ve Pirit (py) (1 cm= 50 µm)



Resim 5.(Büy.500) Pirit (py) Çatlaklarında Bornit (bo) ile Birlikte İzlenen Nabit Altın (Au) ve Kalkopirit (kp) (1 cm= 20 µm)



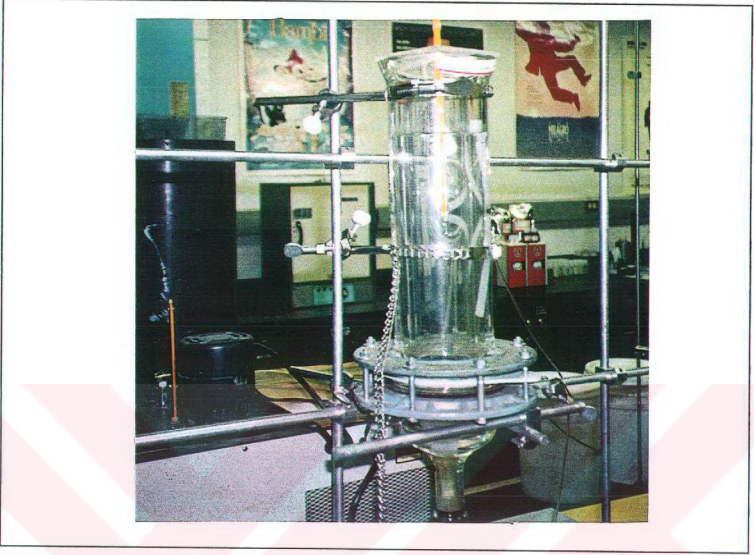
Resim 6.(Büy.500) Pirit (py) İçinde İzlenen Elektrüm (el) (1 cm= 20 µm)

Farklı sıcaklıklarda çözündürme sonuçlarının araştırıldığı deneyler, istenilen sıcaklıklara ayarlı su banyolarından alınan suyun, çevresinde sirküle ettirildiği çift katlı, silindirik gövdeli ve mekanik karıştırılmalı cam hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Sistemdeki buharlaşma kayıplarının önlenmesi amacıyla cam hücrenin ağzı kapatılmış, ancak pülp sıcaklığı ve Eh, pH ölçümü için kullanılacak elektrotların yerleştirildiği düzenek hazırlanmıştır.

Deneylerde kimyasal saflıkta tiyöre $[CS(NH_2)_2]$, demir sülfat $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O]$, sodyum sülfat (Na_2SO_3), civa nitrat $[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O]$ ve sülfürik asit (Normalite:36) kullanılmıştır. Liç çözeltilerindeki tiyöre konsantrasyonu, civa nitrat ve indikatör olarak Diphenylcarbazide kullanılarak, titrasyon ile belirlenmiştir. Liç sonrasında kalan katı, distile suyla yıkayıp filtrelenerek kurutulmuş, altın ve gümüş analizleri "Fire Assay" yöntemiyle, bakır içerikleri ise ICP ile saptanmıştır. Çözelti Eh-pH ölçümleri "Oregon EA-940" model iyonanalizöre bağlı $[Ag/AgCl (4 M)]$ elektrot (198 mV Standart Hidrojen Elektrod'a karşı-SHE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında ölçülen potansiyel değerleri, $[Ag/AgCl (4 M)]$ referans elektrota göre verilmiştir.



Resim.7. Döner Şişe Denei Düzenegi



Resim.8. Karıştırılmalı Liç Deney Düzeneği

Küre Bölgesi, altın, gümüş içeren bakırlı-piritli sülfür cevheri üzerinde, tiyoüre liçi çalışmaları, cevherde düşük oranlarda çözünen bakırın ayrılmasından sonra tiyoüre liçi ve cevhere doğrudan liç olmak üzere iki grupta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, doğrudan liç deneyi uygulamasında, çözeltiye tek kademeli ve çok kademeli tiyoüre ilavesiyle metal çözünürlüklerindeki değişimler de incelenmiştir.

Cevherden, çözünen bakırın ayrılmasından sonra uygulanan tiyoüre liçinde (Tez içinde liç parametrelerinin araştırıldığı deneyler olarak tanımlanmaktadır), liç parametreleri tek tek değiştirilerek en uygun koşullar belirlenmiş, doğrudan liç uygulamasında ise bu parametrelerden sadece tiyoüre konsantrasyonu ve liç süresi değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Tiyoüre'nin kademeli ilave edildiği deneylerde, bir yandan aynı numunenin, üç kademede, her seferinde taze çözeltiyle liçi yapılırken, diğer taraftan birinci liç kademesinden alınan ve içinde hala aktif olarak kullanılabilir tiyoüre bulunan yüklü çözelti, yeni numune ile liçe sokularak iki kademeli liç gerçekleştirilmiştir.

4.4. Tiyöüre İle Çözündürme (Liç) Deneyleri

Refrakter nitelikte, Küre Bölgesi, altın içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevheri üzerinde tiyöüre liç koşullarının araştırıldığı deneyler, çözünen bakırın ayrılmasından sonra liç koşullarının araştırılması ve cevhere doğrudan tiyöüre liçi uygulaması olarak iki grupta yapılmıştır. Bu deneyler öncesinde yapılan ön liç deneyleri ile, liç boyutu ve bakır çözünürlüğü için uygun koşullar belirlenmiştir.

4.4.1. Ön Liç Deneyleri

4.4.1.1. Tane Boyutunun Etkisi

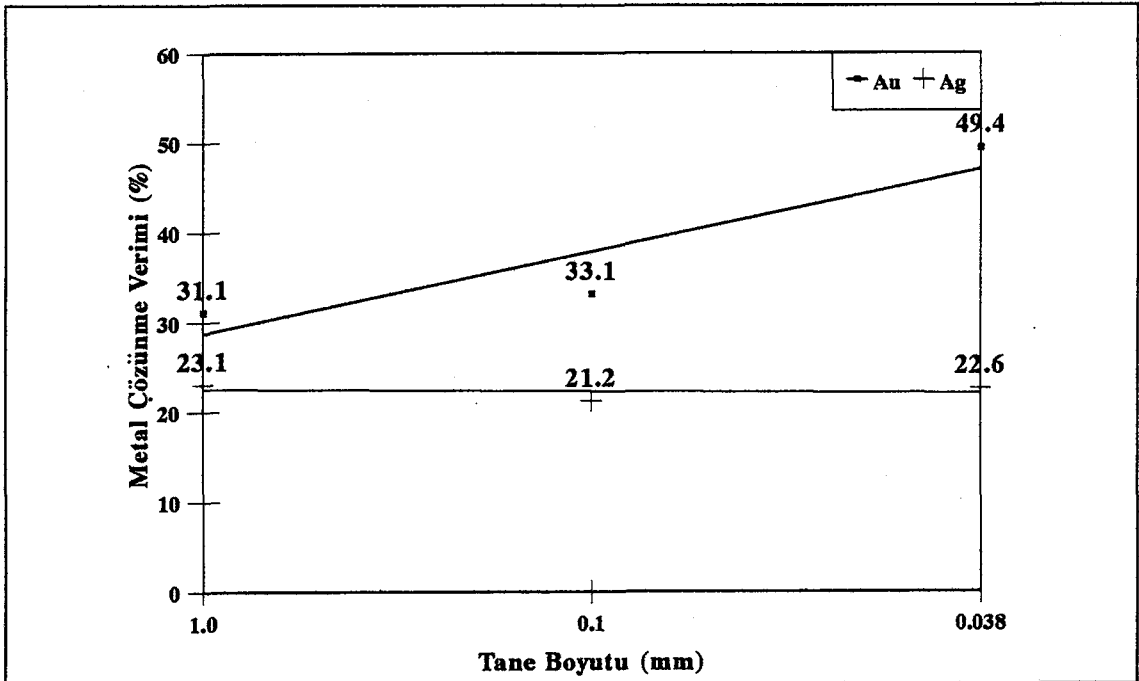
Mineralojik incelemeler, cevherde bulunan altın'ın, çoğunlukla serbest halde ve mikron boyutlarında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle cevherin, ince boyutlara öğütülmesi, difüzyon kontrollü olduğu bilinen, tiyöüre liçinde daha yüksek verimlerin elde edilmesi açısından da uygun olmaktadır. Cevhere uygulanacak liç boyutunu saptamak üzere, tamamı 1 mm, 0.1 mm ve 0.038 mm boyutları altına indirilmiş numunelerle doğrudan liç deneyleri yapılmıştır. Üç ayrı boyutta yapılan liç deneylerine ait, deney koşulları çizelge.4.4'de, boyutun bir fonksiyonu olarak altın çözünürlük değerleri ise şekil.4.1'de verilmektedir.

Altın çözünme verimlerinin, mineralojik verilere uygun biçimde, boyut küçülmesine bağlı olarak artması, doğal olarak, beklenen bir durumdur. Nitekim elde edilen sonuçlara göre, 0.1 mm boyutu altında, % 30 civarında olan altın çözünürlüğü, boyutun 0.038 mm altına indirilmesi halinde yaklaşık % 50 ye ulaşmaktadır. Bu verilerden hareketle, çözündürme (liç) deneylerinin, boyutu 0.038 mm altına indirilmiş numuneler üzerinde, karıştırmalı liç yöntemi uygulanarak yapılmasına karar verilmiştir.

Çizelge.4.4. Tane Boyutunun Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Araştırıldığı
Deney Koşulları

Deney Koşulları	D 1	D 2	D 3
Boyut (mm)	- 1.0	- 0.1	- 0.038
Asit Konsantrasyonu (M *)	0.5	0.5	0.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu (M)	0.2	0.2	0.2
Tiyoüre Konsantrasyonu	0.26	0.26	0.26
Liç Süresi (saat)	12	12	12
Başlangıç pH	1.14	1.23	1.16
Başlangıç Eh (mV)	366	347	341
Son pH	1.23	1.43	1.44
Son Eh (mV)	272	243	212
Beslenen Altın (ppm)	19.47	19.47	19.47
Artık Au İçeriği (ppm)	13.42	13.03	9.85
Au Çözünme Verimi (%)	31.1	33.1	49.4
Beslenen Ag (ppm)	15.5	15.5	15.5
Artık Ag İçeriği (ppm)	11.92	12.21	12.00
Ag Çözünme Verimi (%)	23.1	21.2	22.6

* M : Molar Konsantrasyon (mol/litre)



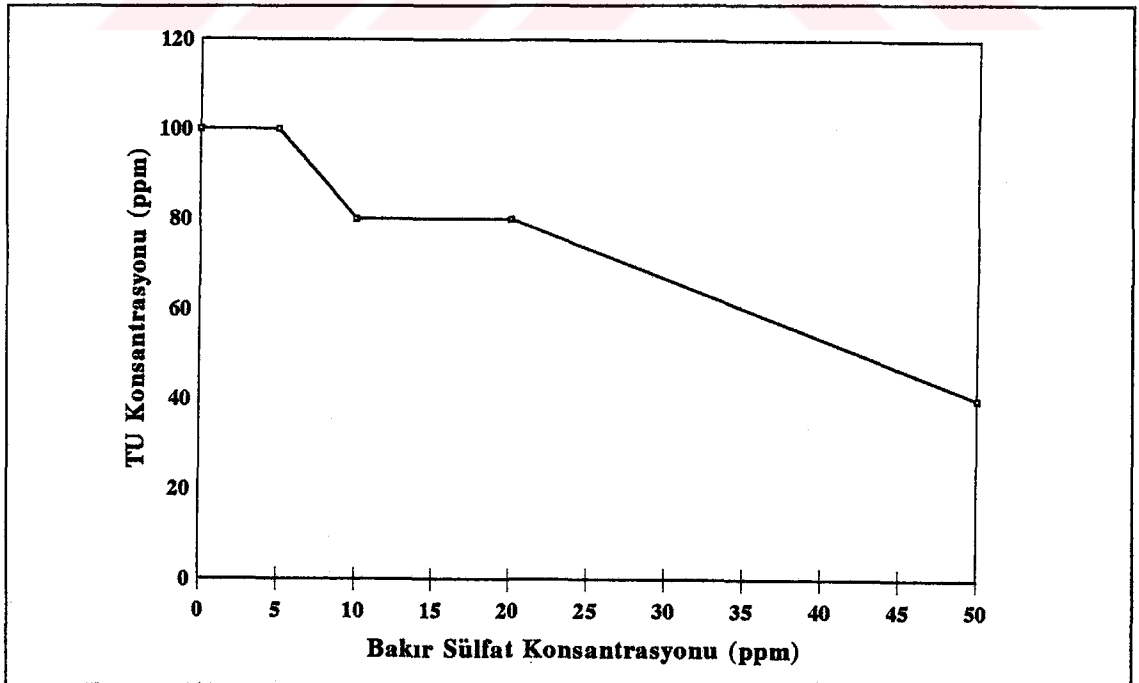
Şekil.4.1. Cevherin Tane Boyutunun Altın ve Gümüş Çözünürlüğüne Etkisi

4.4.1.2. Bakır Çözünürlüğünün Etkisi

Tiyöüre ile altın ve gümüş liçinde, çözeltide bulunabilecek bakır, arsenik, civa gibi iyonların, tiyöüre ile bileşik oluşturarak liç verimini düşürdüğü, bazı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir[88,107]. Karşıt olarak, özellikle kalkopirit içeren cevherlerde, bakırın düşük çözünürlük değerleri ile liç verimini fazla etkilemediğini belirten çalışmalar da bulunmaktadır[102].

Tiyöürenin asidik ortamda, çözelti içinde bulunabilecek bakır iyonları ile bileşik yaparak tüketimi etkileyip etkilemediğine ilişkin yargının araştırılmasına yönelik olarak, sentetik bakır sülfat ile hazırlanmış çözeltiler içinde tiyöüre konsantrasyonunun değişimi incelenmiştir.

Asidik ortamda (pH=1.0) sabit tiyöüre konsantrasyonu içeren çözeltiye, değişik konsantrasyonlarda bakır iyonu verecek şekilde bakır sülfat ilave edilmiştir. Plastik şişelerde 12 saat süreyle karıştırılan çözeltiden, karıştırma sonunda alikot alınarak tiyöüre konsantrasyonları saptanmıştır. Sonuçlar Şekil.4.2' de verilmektedir.



Şekil.4.2. Tiyöürel Çözeltideki Cu^{+2} İyon Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tiyöüre Dekompozisyonu

Çözelti içindeki Cu^{+2} iyon konsantrasyonunun 5 ppm'e kadar olan değerlerinde, tiyoüre konsantrasyonu sabit kalmaktadır. Cu^{+2} iyon konsantrasyonunun 10-20 ppm değerleri arasında tiyoüre'nin % 20'si tüketilmekte (dekompozisyon), bakır iyonu konsantrasyonu 50 ppm iken tiyoüre'nin % 60' nın tüketildiği saptanmıştır.

Bakır sülfatla hazırlanmış çözeltide saptanan bu sonuçlardan sonra, durumun cevherli ortamdaki gelişimi, demir sülfat-seyretilik sülfürik asitli ortamda bakır çözünürlüğünün araştırıldığı bir grup deneyle sürdürülmüştür. Çözündürme süresi, asit ve demir sülfat konsantrasyonlarının değişken olarak tutulduğu deney gruplarına ait sonuçlar çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7 de, kalkopirit çözünürlüğünün süreye göre değişimi şekil.4.3 'de, asit ve demir sülfat konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak değişimi ise şekil.4.4 a ve b'de verilmektedir.

Çizelge.4.5. Asidik Demir Sülfatlı Ortamda Bakır Çözünürlüğünün Zamana Bağlı Olarak Değişimi

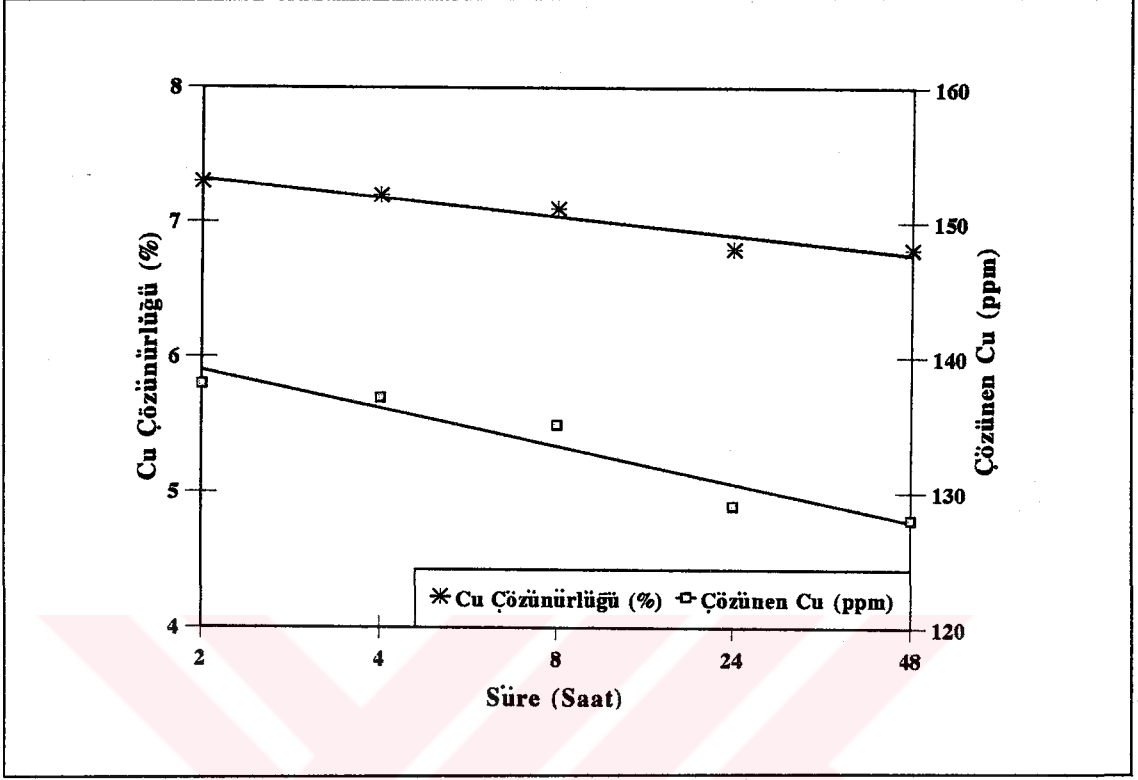
Deney Koşulları	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5
Asit Konsantrasyonu. (M)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonu.(M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Liç Süresi (saat)	2	4	8	24	48
Başlangıç pH	1.12	1.01	1.10	1.07	1.10
Başlangıç Eh (mV)	315	300	299	306	322
Son pH	1.23	1.17	1.21	1.32	1.32
Son Eh (mV)	270	276	271	242	222
<i>Beslenen Cu (ppm)</i>	1889	1889	1889	1889	1889
<i>Çözünen Cu (ppm)</i>	138	137	135	129	128
<i>Cu Çözünme Verimi (%)</i>	7.3	7.2	7.1	6.8	6.8

Çizelge.4.6. Asidik Demir Sülfatlı Ortamda Bakır Çözünürlüğünün Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi

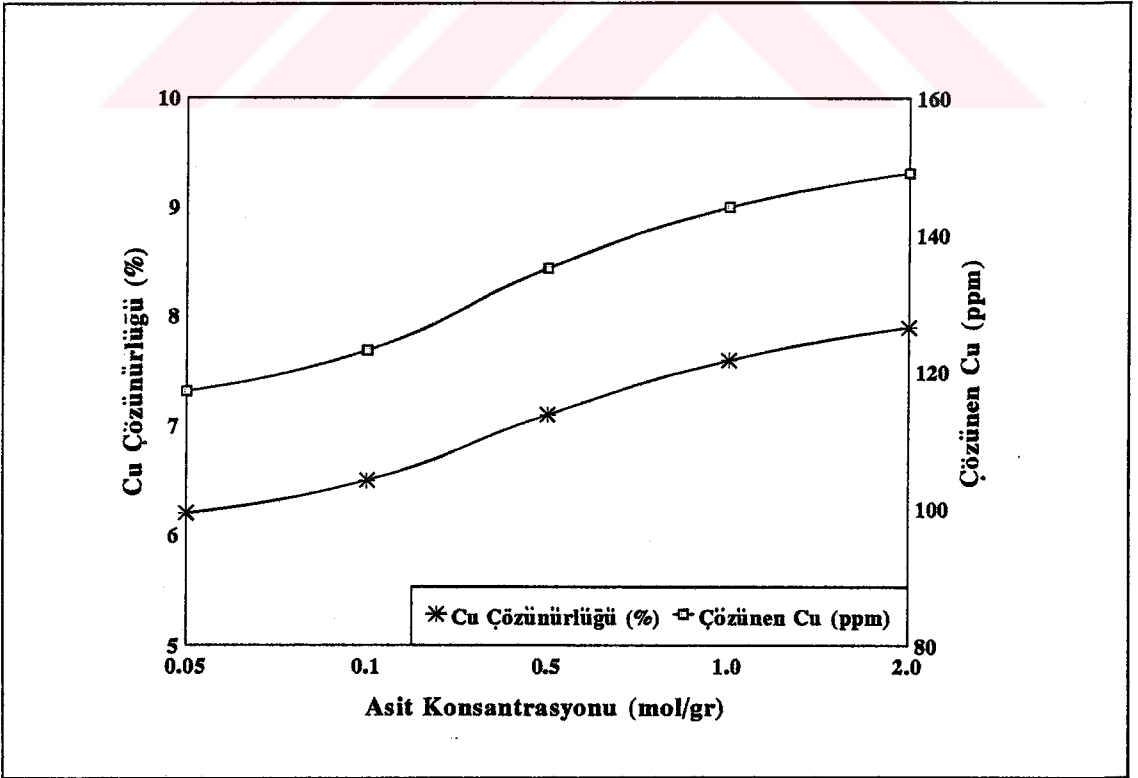
Deney Koşulları	D 6	D 7	D 3	D 8	D 9
Asit Konsantrasyonu. (M)	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu.(M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Liç Süresi (saat)	8	8	8	8	8
Başlangıç pH	1.45	1.39	1.10	0.98	0.85
Başlangıç Eh (mV)	297	304	299	295	290
Son pH	1.41	1.40	1.21	1.13	1.08
Son Eh (mV)	222	249	271	269	263
<i>Beslenen Cu (ppm)</i>	1889	1889	1889	1889	1889
<i>Çözünen Cu (ppm)</i>	117	123	135	144	149
<i>Cu Çözünme Verimi (%)</i>	6.2	6.5	7.1	7.6	7.9

Çizelge.4.7. Asidik Demir Sülfatlı Ortamda Bakır Çözünürlüğünün Demir Sülfat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi

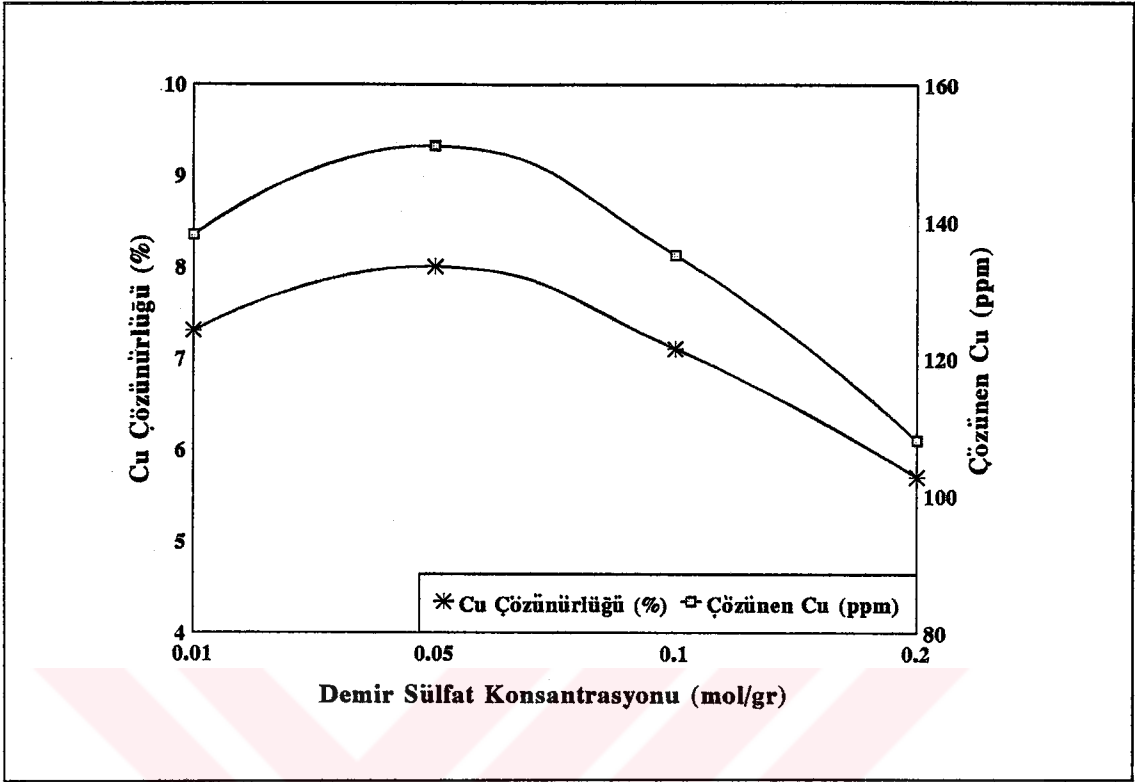
Deney Koşulları	D 10	D 11	D 3	D 12
Asit Konsantrasyonu. (M)	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe₂(SO₄)₃ Konsantrasyonu.(M)	0.01	0.05	0.1	0.2
Liç Süresi (saat)	8	8	8	8
Başlangıç pH	1.19	1.15	1.10	1.06
Başlangıç Eh (mV)	270	291	299	339
Son pH	1.26	1.28	1.21	1.19
Son Eh (mV)	243	255	271	304
<i>Beslenen Cu (ppm)</i>	1889	1889	1889	1889
<i>Çözünen Cu (ppm)</i>	138	151	135	108
<i>Cu Çözünme Verimi (%)</i>	7.3	8.0	7.1	5.7



Şekil.4.3. Kalkopirit Çözünürlüğünün Süreye Bağlı Olarak Değişimi



Şekil.4.4.a. Asit Konsantrasyonunun Kalkopirit Çözünürlüğüne Etkisi.



Şekil.4.4.b.Demir Sülfat Konsantrasyonunun Kalkopirit Çözünürlüğüne Etkisi.

Çeşitli parametreleri incelenen bakır çözünürlüğünde, liç süresinin arttırılması ile çözünme oranında bir miktar azalma olmaktadır.. Asit ve demir sülfat konsantrasyonlarının artışı, çözünmeyi yavaşlatmaktadır. Sistem tümüyle değerlendirildiğinde, cevherdeki bakır minerallerinin ancak % 5.7-8.0 oranlarında çözüldüğü görülmektedir.

4.4.2. Çözünen Bakır Ayrıldıktan Sonra Tiyöüre Liçi Deneyleri

Altın içeren sülfürlü, bakırlı pirit cevherlerinden, çözünen bakırın, seyreltik sülfürik asit-demir sülfatla çözüldürülerek ayrılmasından sonra, tiyöüre liç koşullarının araştırıldığı deneysel çalışmalarda, **çözeltide bulunan bakır iyonlarının altın çözünürlüğüne etkisi, çözelti potansiyeli ve pH' sı, oksitleyici reaktif ve tiyöüre konsantrasyonu, liç süresi, sodyum sülfid miktarı** gibi parametreler araştırılmıştır.

4.4.2.1. Bakır Çözünürlüğünün Etkisi

Bu grup deneylerde, seyreltik sülfürik asit-demir sülfatlı ortamda yapılan bakır çözündürmesi, tiyoüre liçi öncesinde çözünebilir bakır'ın mümkün olduğunca ayrılarak, tiyoüre liçi sırasında olası etkilerini ortadan kaldırmak üzere yapılmıştır. Deneylerde kullanılan cevher numunesinde bakır mineralinin kalkopirit olduğu dikkate alındığında, elde edilen çözünürlük değerleri, literatür verilerine uyumlu olarak gözükmektedir. Yukarıda verilen oranlarda çözünen bakır çözeltilerden alındıktan sonra, 10 g/l (0.13 M) ve 30 g/l (0.39 M) tiyoüre konsantrasyonlarında, 24 saatlik tiyoüre liç deneyleri yapılarak, liç sürecinde, reaktif tüketiminden dolayı altın çözünürlüğündeki değişimler incelenmiştir.

Deneylerde, seyreltik sülfürik asit-demir sülfatlı ortamda, bakır çözündürülmüş, çözeltiler ayrıldıktan sonra başlangıçta kullanılan çözeltiler hacmi kadar su ile 4 saat karıştırılarak yıkanmış, daha sonra tiyoüre liçine tabi tutulmuştur. Deney koşulları çizelge 4.8'de, toplu sonuçlar ise, çizelge 4.9'da verilmektedir. Bakır çözündürme, su ile yıkama ve tiyoüre liçini kapsayan üç kademeli işlem sırasındaki toplam bakır çözünürlüğüne ait bir değerlendirme şekil 4.5'de ve 4.6'da, altın çözünme verimlerindeki değişim ise, şekil.4.7'de verilmektedir.

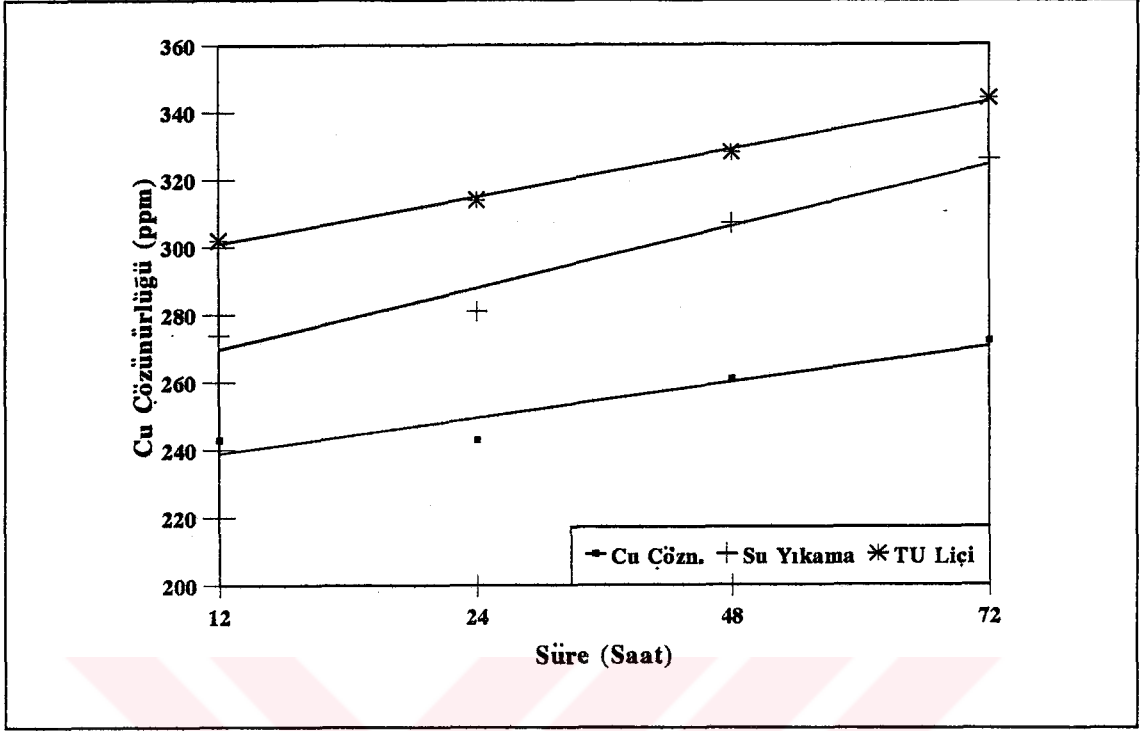
Bakır çözündürmede 12, 24, 48 ve 72 saatlik çözündürme süreleri sonrasında, çözeltilerdeki bakır, 232-271 ppm (% 6.3-7.5), 4 saatlik su ile yıkama sonrasında ise, 31- 54 ppm (% 0.9-1.5) arasında değişmektedir. 24 saatlik tiyoüre liç kademesinde, çözeltilere geçen bakır iyonu (Cu^{+2}) miktarları, tiyoüre konsantrasyonunun 10 g/l (0.13 M) değeri için 18-28 ppm (% 0.5-0.8); 30 g/l (0.39 M) değeri için 48-69 ppm (% 1.3-1.9) arasında bulunmuştur. Yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında bakır çözünürlüğünün artmasına karşın, altın çözünürlüğü değişmemektedir. Çözündürme sonrası katı yüzeyi üzerinde gri renkte, film tabakası şeklindeki gözlenen oluşumun, bakır çökeleği olabileceği düşünülmektedir[32]. Ayrıca bakır çözünürlüğü sırasında 0.25 V olarak ölçülen çözeltiler potansiyel değerleri, literatür verileriyle uyumaktadır. Bu grup da gerçekleştirilen deneylerde, TU liçi sırasındaki altın çözünme verimleri, 10 g/l TU konsantrasyonunda, % 40-42; 30 g/l TU konsantrasyonunda, % 43-44 arasında gerçekleşmiştir.

Çizelge.4.8. Bakır Çözündürme+Yıkama+TU Liçi(0.13-0.39 M) Sonrasında
Cu ve Au Çözünürlüğüne Ait Deneysel Koşulları

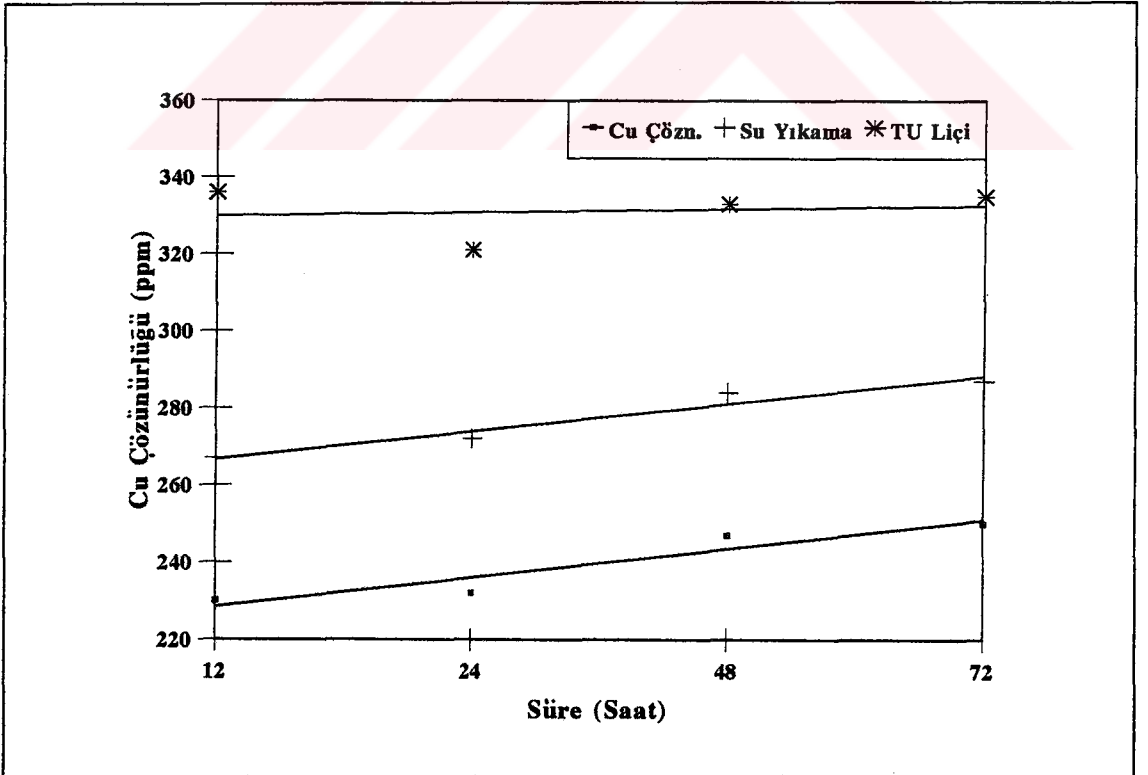
Deneysel Koşulları	D 110	D 111	D 112	D 113	D 114	D 115	D 116	D 117
Bakır Çözündürme								
Asit Konsantrasyonu (M)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu(M)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (saat)	12	12	24	24	48	48	72	72
Başlangıç pH	0.90	1.13	0.93	1.17	1.03	0.93	1.00	1.12
Başlangıç Eh (mV)	294	412	266	387	274	400	272	376
Son pH	0.97	1.13	1.11	1.17	1.21	1.16	1.21	1.24
Son Eh (mV)	254	260	221	242	242	249	230	238
Tiyoüre Liçi								
Tiyoüre Konsantrasyonu (M)	0.13	0.39	0.13	0.39	0.13	0.39	0.13	0.39
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu(M)	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15
Liç Süresi (saat)	24	24	24	24	24	24	24	24
Başlangıç pH	1.14	1.19	1.20	1.19	1.09	1.27	1.11	1.21
Başlangıç Eh (mV)	299	301	337	288	351	347	330	318
Son pH	1.10	1.20	1.21	1.17	1.17	1.21	1.21	1.18
Son Eh (mV)	267	222	279	263	268	240	236	265

Çizelge.4.9. Bakır Çözündürme+Yıkama+Tiyöüre Liçi (0.13M - 0.39M)
Sonrasında Cu ve Au Çözünürlüğüne Ait Toplu Sonuçlar

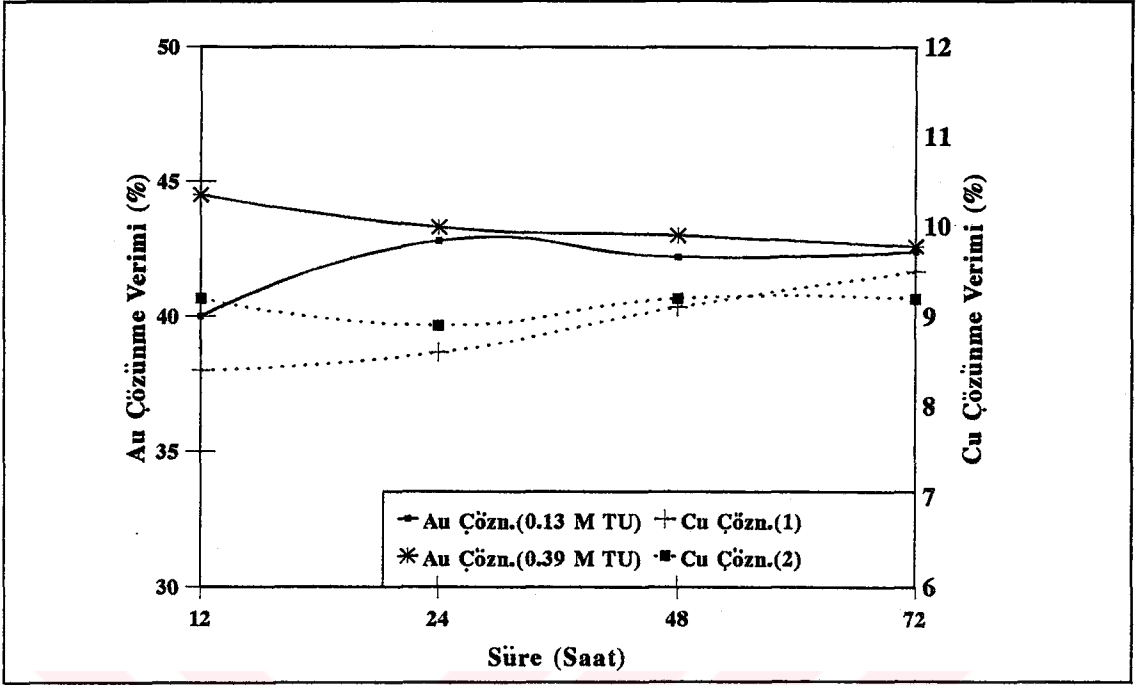
D e n e y	D 110	D 111	D 112	D 113	D 114	D 115	D 116	D 117
<i>Bakır Çözündürme</i>								
Beslenen Cu (ppm)	3625	3625	3625	3625	3625	3625	3625	3625
Çözelti Cu (ppm)	243	230	243	232	261	243	272	250
Cu Çözünme Oranı (%)	6.7	6.3	6.7	6.4	7.2	6.7	7.5	6.9
<i>Su İle Yıkama</i>								
Çözelti Cu (ppm)	31	37	48	40	46	41	54	37
Çözünme Oranı (%)	0.9	1.0	1.3	1.1	1.3	1.1	1.5	1.0
<i>Tiyöüre Liçi</i>								
Çözelti Cu (ppm)	28	69	23	49	21	49	18	48
Cu Çözünme Oranı (%)	0.8	1.9	0.6	1.4	0.6	1.4	0.5	1.3
Beslenen Au (ppm)	19.47	19.47	19.47	19.47	19.47	19.47	19.47	19.47
Artık Au (ppm)	11.68	10.80	11.14	11.04	11.26	11.10	11.21	11.18
Au Çözünme Verimi (%)	40.0	44.5	42.8	43.3	42.2	43.0	42.4	42.6
TU Tüketimi (%)	44.6	53.4	42.1	50.0	55.2	51	49.8	50.0
TU Tüketimi (kg/t)	17.8	64.1	16.8	60.0	22.1	61.2	19.9	60.0



Şekil.4.5. Bakır Çözündürme+Yıkama+Tiyöüre Liçi (0.13 M) Sırasında Bakır Çözünürlük Değerleri



Şekil.4.6. Bakır Çözündürme+Yıkama+Tiyöüre Liçi (0.39 M) Sırasında Bakır Çözünürlük Değerleri



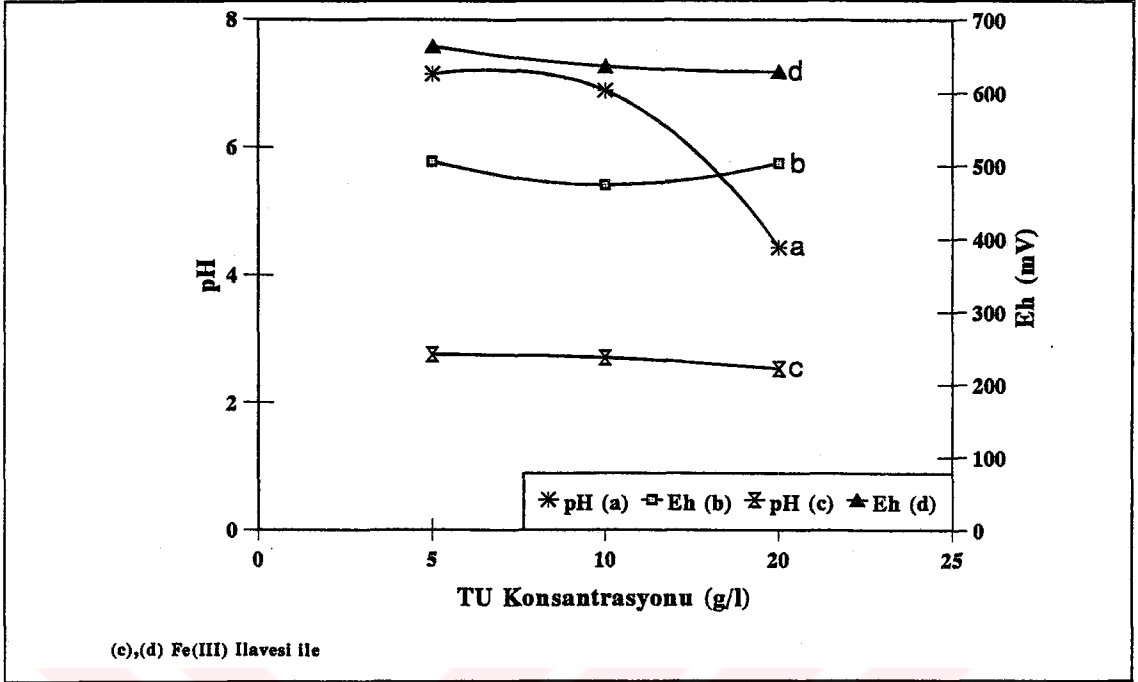
Şekil.4.7. Bakır Çözündürme+Yıkama+ TU Liçi Deneylerinde, Au Çözünürlüğünün Toplam Bakır Çözünürlüğüne Göre Değişimi

4.4.2.2. pH'nın Etkisi

Tiyörelili çözelti içinde, altın çözünürlüğüne ilişkin olarak, çözelti pH'sının belirli değerlerde kalması gerektiği, tiyörelili liç parametrelerinin incelendiği bölümde (3.3) açıklanmıştır.

Liç sisteminde tiyörenin oksidasyon ürünü formamidin disülfid'in dekompozisyonu, pH'nın 4.3 değerinin üzerinde olmaktadır. Ayrıca liç ortamında, oksitleyici olarak demir sülfat kullanıldığında, pH'nın 3' ün üzerine çıkması halinde demir sülfat hidrolize olmaktadır. Bu koşullar, tiyörelili liç pH' sını 3 (üst sınır) ile sınırlamaktadır.

Farklı tiyörelili konsantrasyonlarında, asitlendirilmemiş (Doğal çözelti) çözeltide pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Ayrıca farklı konsantrasyonlarda demir sülfat ilavesinin pH ve Eh değişimlerine etkisinin araştırıldığı bir seri deney de bu grup içinde gerçekleştirilmiştir. Boş çözelti içinde, pH ve Eh ve demir sülfat ilavesi sonrasındaki Eh, pH değişimlerine ilişkin değerlendirme şekil 4.8' de verilmektedir.



Şekil.4.8. Asitlendirilmemiş Çözeltide, Farklı TU Konsantrasyonlarında Çözelti pH ve Eh Değişimi

Kimyasal saflıktaki (% 99 TU) tiyoüre, asitlendirilmemiş ortamda, değişik konsantrasyonlarda, sulu çözelti içinde doğal pH değerleri vermekte, ancak konsantrasyonu 10 g/l den daha yüksek değerlere çıkarıldığında, pH değeri bir miktar düşmektedir. pH değerindeki bu azalmanın, yüksek konsantrasyonlarda, tiyoüre'nin bozunmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çözelti potansiyel değerleri 500 mV civarında olan tiyoürel çözeltilere, oksitleyici olarak demir sülfat ilavesiyle çözelti potansiyel değerleri 650 mV civarına çıkmaktadır. Fe^{+3}/Fe^{+2} çiftinin redoks potansiyel değeri olan +770 mV ile, çözeltinin potansiyel değerini yükseltmesi, oksitleme sürecini gösteren önemli bir kanıt olmaktadır.

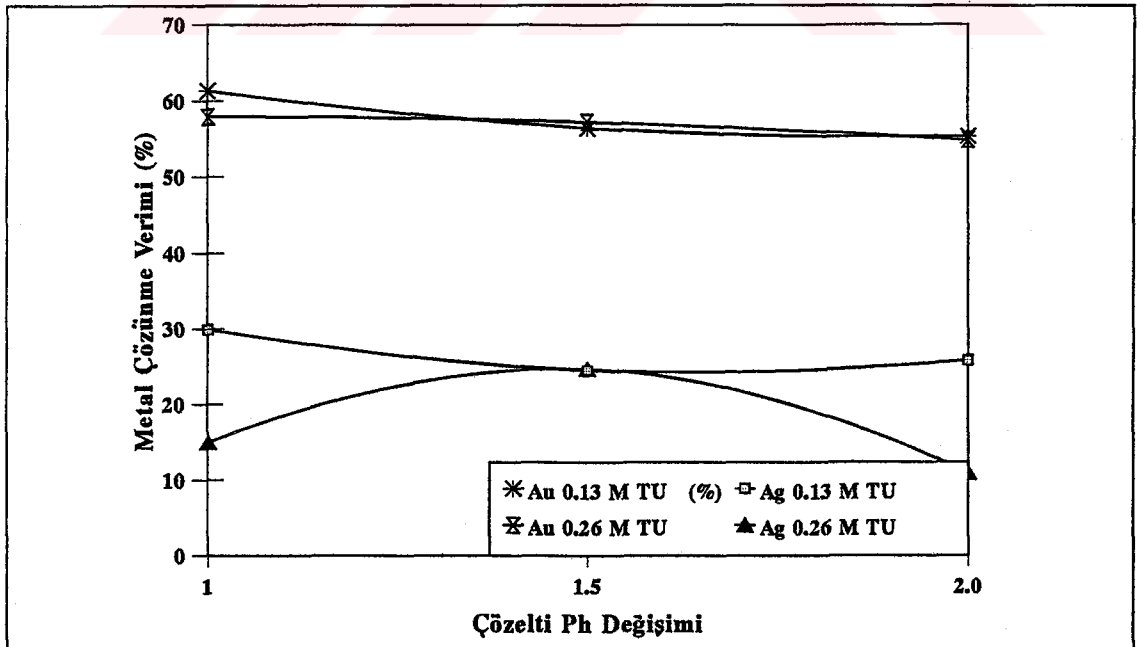
Tiyoüre'ye ait Pourbaix diyagramına göre etkin liç pH'sı için verilen üst değerin 4.3 olduğu hatırlanacak olursa, hiç asitlendirilmeden sadece demir sülfat ilavesi (5 g/l) ile çözelti pH'sının 3 civarına indiği, böylece çözeltilere asit ilavesinin gerekli olmadığı düşünülebilir. Ancak yine çözelti pH'sının 3'ün üzerine çıkması halinde demir sülfatın hidrolizi dikkate alındığında, tiyoüre ve demir sülfatlı liç ortamında pH'nın 3'ün altında tutulması, diğer bir deyişle çözeltinin asitlendirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Farklı pH değerlerinde, gerçekleştirilen tiyoüre liçinde altın çözünürlüğü değişimi araştırılmıştır. Bu deney grubunda, tiyoüre liçi öncesi, çözünen bakır, bölüm 4.4.1.2'de belirlenen koşullarda ayrılmış, daha sonra pH 1.0, 1.5 ve 2.0 de, 10 g/l (0.13 M) ve 20 g/l (0.26 M) tiyoüre konsantrasyonlarında liç yapılarak altın çözünürlüğü değişimi incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen deney koşulları ve sonuçları çizelge.4.10'da, farklı pH değerlerine bağlı olarak altın ve gümüş çözünürlüğündeki değişimler ise, şekil.4.9' da verilmektedir.

Çözelti pH'sı 1.0, 1.5 ve 2.0 de, farklı iki tiyoüre konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde, 8 saatlik liç sonrasında, pH'nın artmasına bağlı olarak altın çözünürlüğünde düşmeler görülmektedir. 10 g/l tiyoüre konsantrasyonunda ve pH=1 civarında elde edilen % 61.3 Au çözünme verimi, pH=2 civarında % 55.3'e düşmektedir. 20 g/l tiyoüre konsantrasyonunda yapılan deneylerde ise Au çözünme verimleri ise % 54.8-57.9 arasında değişmektedir. Altın çözünürlüğünde yüksek çözünme verimleri için çözelti başlangıç pH'sının 1 civarında tutulması gerektiği anlaşılmaktadır. Çözündürme sonuçlarının gümüş açısından tatminkar olmaması, ayrıca deneylerde gümüş çözünürlüğünün düzensiz değerlerde gerçekleşmesi, gümüş liç parametrelerinin, altın için öngörülen parametrelerden farklı olduğunu göstermektedir.

Çizelge.4.10. Farklı Çözelti pH'larında Yapılan Deneylerin Koşulları ve Sonuçları

<i>Deney Koşulları</i>	D 81	D 82	D 87	D 88	D 89	D 90
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.13	0.26	0.13	0.26	0.13	0.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (saat)	8	8	8	8	8	8
Başlangıç pH	1.17	1.08	1.44	1.49	1.90	1.89
Başlangıç Eh (mV)	280	226	264	228	286	239
Son pH	1.28	1.14	1.13	1.08	1.54	1.59
Son Eh (mV)	199	162	186	159	213	172
<i>Deney Sonuçları</i>						
Beslenen Au (ppm)	18.99	18.99	18.99	18.99	18.99	18.99
Artık Au (ppm)	7.34	7.99	8.28	8.13	8.49	8.58
Au Çözünme Verimi (%)	61.3	57.9	56.4	57.2	55.3	54.8
Beslenen Ag (ppm)	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
Artık Ag (ppm)	10.3	12.5	11.1	9.6	10.9	13.1
Ag Çözünme Verimi (%)	29.9	15.0	24.5	24.7	25.8	10.9



Şekil.4.9. Çözelti pH Değişimine Bağlı Olarak Au-Ag Çözünme Verimlerindeki Değişim

4.4.2.3. Oksitleyici Olarak Demir Sülfatın Etkisi

Tiyöüre liçinde önemli parametrelerden birisi, oksitleyici reaktif cinsi ve konsantrasyonu (redoks potansiyeli) dur. Tiyöüre liçinde, değişik oksitleyici reaktiflerin kullanıldığı çalışmalardan, orta değerli oksitleme yeteneğiyle en etkili reaktifin demir sülfat olduğu yönünde çok sayıda araştırma bulunmaktadır[67,83,89,94]. Bazı araştırmalarda, hidrojen peroksit, ozon gibi reaktiflerin kullanılması halinde, tiyöüre'nin aşırı oksidasyonu sonucu, altın çözünme verimlerinde düşme olduğu ifade edilmektedir[84,90].

Tiyöüre liçinden önce, bakır çözündürme işleminde, demir sülfatın kullanılması, ve mümkün olduğunca basit termodinamik ilişkilere dayalı bir liç sistemi oluşturmak amacıyla, tiyöüre liçinde oksitleyici reaktif olarak demir sülfat seçilmiştir.

Tez kapsamında, çözelti pH'sının değişimiyle ilgili araştırmalarda, redoks potansiyeli ölçümlerini içeren bir değerlendirme şekil 4.8' de verilmiştir. Şekilden, çözelti redoks potansiyelinin, demir sülfat kullanılması durumunda 650 mV civarında olduğu görülmektedir.

Asitlendirilmiş (pH=1.16), 10 g/l (0.13 M) tiyöüre içeren çözeltiliye, 1, 2.5, 5, 7.5, ve 10 g/l konsantrasyonlarında demir sülfat ilave edilerek, belirli zaman aralıklarında, çözeltinin redoks potansiyeli, pH'sı ve tiyöüre oksitlenme oranı araştırılmıştır. Toplu sonuçlar çizelge 4.11'de verilmektedir. Bu grupta yapılan deneylere ait, zamanın bir fonksiyonu olarak redoks potansiyeli değişimi şekil 4.10'da, tiyöüre konsantrasyonundaki değişim ise, şekil 4.11'de verilmektedir.

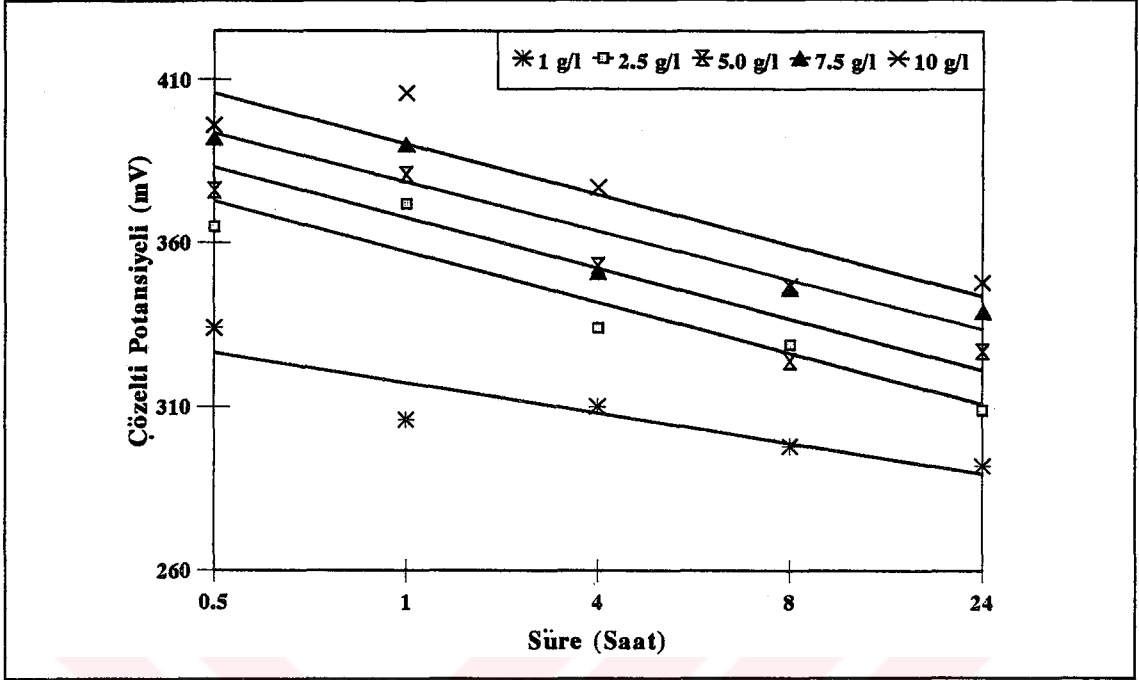
Deneylerde, başlangıç konsantrasyonu 10 g/l olan tiyöürelili çözeltide, demir sülfat tarafından oksitlenen, ve literatürde belirtilen en uygun tiyöüre/formamidin disülfid dönüşüm oranları, 7.5 g/l demir sülfat konsantrasyonunda sağlanmaktadır. Bu deneyde, çözeltideki tiyöüre tüketimi, ilk yarım saat sonunda % 42.8 iken birinci saat sonunda % 49.8 değerine ulaşmakta ve 24 saatin sonuna kadar bu değer sabit kalmaktadır.

Çizelge.4.11. Asidik TU Çözeltisinin Farklı Fe₂(SO₄)₃ Konsantrasyonlarında Eh-pH Değişimi ve TU Oksitlenme Oranına Ait Deney Sonuçları

Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu	Ölçülen Parametreler	Numune Alma Zamani (saat)				
		1/2	1	4	8	24
1 g/l	pH	1.1.3	1.13	1.15	1.17	1.17
	Eh (mV)	334	306	310	298	292
	TU Tüketimi (%)	29.9	29.9	29.9	31.1	32.2
2.5 g/l	pH	1.14	1.16	1.14	1.17	1.13
	Eh (mV)	365	372	334	329	309
	TU Tüketimi (%)	33.4	34.6	34.6	35.7	35.7
5 g/l	pH	1.09	0.98	1.10	1.14	1.17
	Eh (mV)	376	381	353	324	327
	TU Tüketimi (%)	36.8	41.6	41.6	42.8	42.8
7.5 g/l	pH	1.08	1.14	1.15	1.15	1.19
	Eh (mV)	392	390	351	346	339
	TU Tüketimi (%)	42.8	49.8	48.6	49.8	48.6
10 g/l	pH	1.07	0.99	1.14	1.18	1.18
	Eh (mV)	396	406	377	347	348
	TU Tüketimi (%)	51.1	53.3	55.7	55.7	54.5

[Başlangıç TU Konsantrasyonu: 10 g/l ; pH=1.16 ; Eh=380 mV]

Çözelti başlangıç redoks potansiyel değerleri, doğal olarak, demir sülfat konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak yükselmektedir. 24 saatlik sürenin sonunda çözelti potansiyeli, demir sülfat'ın bütün değerleri için bir düşme göstermekte, ancak bu, yüksek demir sülfat konsantrasyonlarında biraz daha fazla olmaktadır. Çözeltide, yüksek altın çözündürme verimleri için önerilen redoks potansiyeli değerlerine ise, 7.5-10 g/l miktarlarındaki demir sülfat ile ulaşılabildiği görülmektedir.



Şekil.4.10. Asidik Tiyöürel Çözeltilerde Süreye Bağlı Olarak Redoks Potansiyeli Değişimi

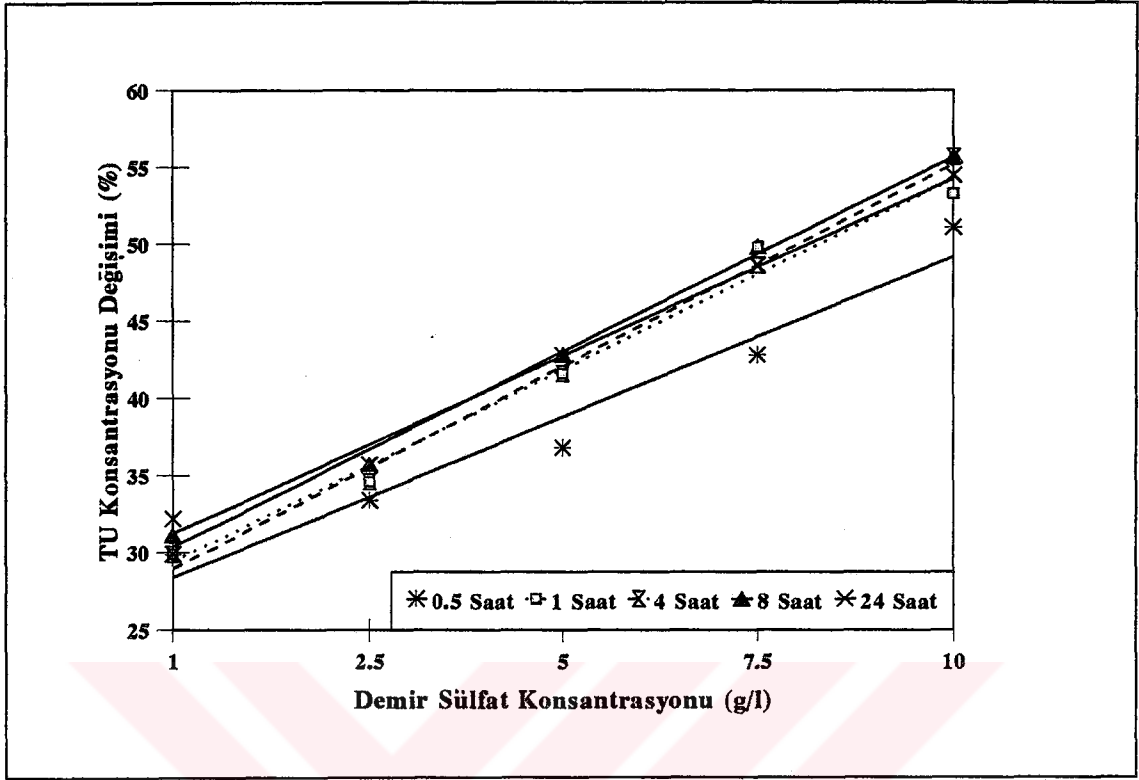
Çözünen bakır, seyreltik sülfürik asit-demir sülfat çözündürmesi ile ayrılıp yıkandıktan sonra, atmosferik koşullarda kurutulan numuneler üzerinde tiyöürel liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki farklı tiyöürel konsantrasyonunda, demir sülfat miktarının değişimiyle altın çözünürlüğü ve tiyöürel tüketimlerdeki değişimlerin incelendiği deney grubunda, 0.01, 0.05 ve 0.1 M konsantrasyonlarında demir sülfat kullanılmıştır(çizelge.4.12).

0.13 M tiyöürel ve 0.05 M demir sülfat konsantrasyonlarında, sekiz saatlik liç sonrasında, % 65.1 Au çözünme verimiyle maksimum çözündürme elde edilmiştir. 0.26 M tiyöürel'nin kullanıldığı deney şartlarında ise, altın çözünürlüğü maksimum % 57.6 değerine ulaşmaktadır (şekil.4.11). Bu deney grubunda, maksimum çözünürlüğün elde edildiği şartlarda, tiyöürel tüketimi 25.9 kg/t olarak hesaplanmıştır.

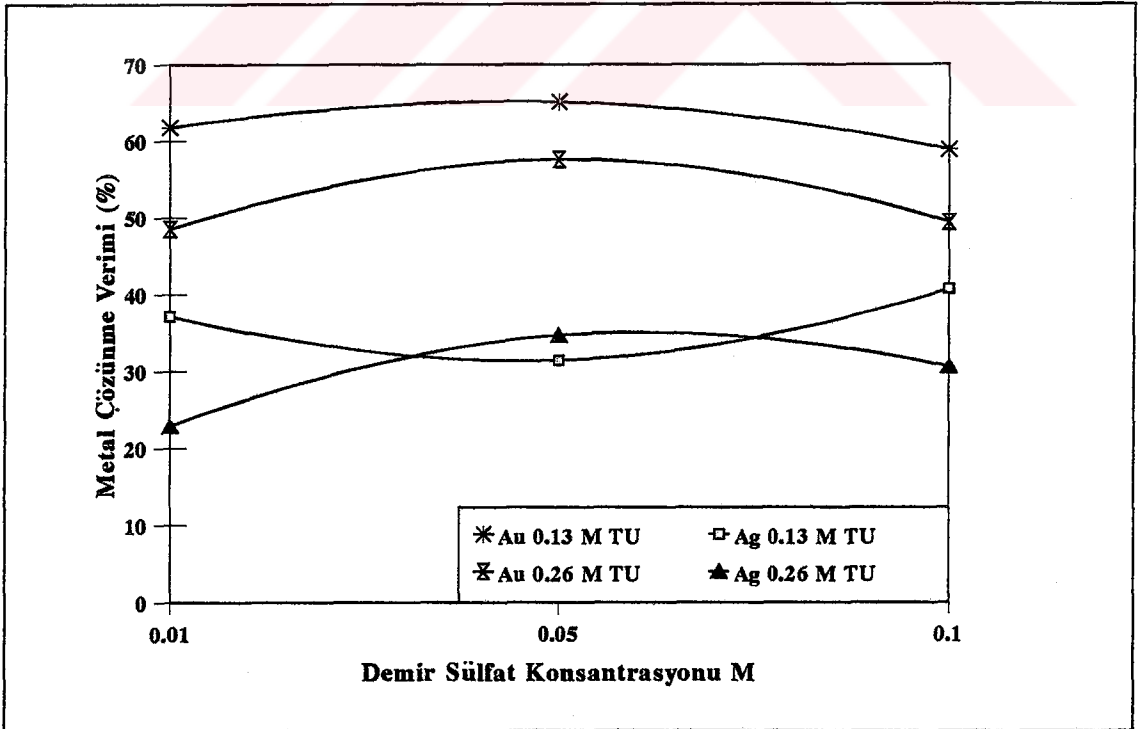
Diğer koşulların sabit tutulduğu, 0.05 M demir sülfat konsantrasyonunda gerçekleştirilen liç deneyinde, % 65.1 altın çözünme verimi ile maksimum çözünürlük elde edilmiştir. Demir sülfat'ın bu miktardaki değeri 0.1 M ferrik iyonu (Fe^{+3}) konsantrasyonuna eşit olmaktadır. Elde edilen bu sonuç, literatürde verilen değerlere uyum göstermektedir.

Çizelge.4.12. Farklı Oksitleyici Reaktif Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Tiyöüre Liçi Deneyleri

<i>Deney Koşulları</i>	D 101	D 102	D 103	D 104	D 105	D 106
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.13	0.13	0.13	0.26	0.26	0.26
Fe₂(SO₄)₃ Konsantrasyonu. (M)	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1
Liç Süresi (saat)	8	8	8	8	8	8
Başlangıç pH	1.12	1.08	1.25	1.06	1.18	1.13
Başlangıç Eh (mV)	316	321	345	333	328	349
Son pH	1.28	1.15	1.26	1.21	1.21	1.25
Son Eh (mV)	272	281	279	297	290	306
<i>Deney Sonuçları</i>						
Beslenen Au (ppm)	19.63	19.63	19.63	19.63	19.63	19.63
Artık Au (ppm)	7.49	6.86	8.06	10.11	8.32	9.93
Au Çözünme Verimi (%)	61.8	65.1	58.9	48.5	57.6	49.4
Beslenen Ag (ppm)	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
Artık Ag (ppm)	9.30	10.16	8.78	11.41	9.66	10.27
Ag Çözünme Verimi (%)	37.2	31.4	40.7	22.9	34.7	30.6
Tiyöüre Tüketimi (%)	38.7	65.0	98.3	38.7	44.2	65.0
Tiyöüre Tüketimi (kg/t)	15.4	25.9	39.2	30.9	35.3	51.9



Şekil.4.11. Asidik Tiyoürel Çözeltide Oksitleyici Reaktif Miktarına Bağlı Olarak Tiyoüre Konsantrasyonu Değişimi



Şekil.4.12. Oksitleyici Reaktif Miktarına Bağlı Olarak Au ve Ag Çözünürlüğündeki Değişim

4.4.2.4. Sodyum Sülfidin Etkisi

Tiyoürelî liç çözeltilisinde altın çözünlürlüğünü etkileyen önemli bir parametre oksitleyici reaktif konsantrasyonu (redoks potansiyeli) değişimidir. Liç sırasında tiyoürenin, formamidin disülfid bileşimine oksitlenmesi ve reaksiyonun geri dönüşümsüz (irreversibil) yeni ürünlere oksitlenmesini engelleyici önlem, sistemin redoks potansiyelini denge halinde tutmaktır. Bu konuda çalışmaları olan Schulze, liç sırasında oksidasyon potansiyelinin kontrolü için SO₂ kullanımını önermiştir[63].

Tiyoüre liçinde SO₂ kullanımının etkilerinin araştırıldığı deney grubunda, çözelti içine SO₂, Na₂SO₃ kullanılarak verilmiştir. Bu grupta yapılan deneylerin koşulları ve sonuçları çizelge.4.13'de, sodyum sülfid miktarına bağlı olarak Au ve Ag çözünme verimleri ve TU tüketimlerindeki değişim ise, şekil 4.13'de verilmektedir.

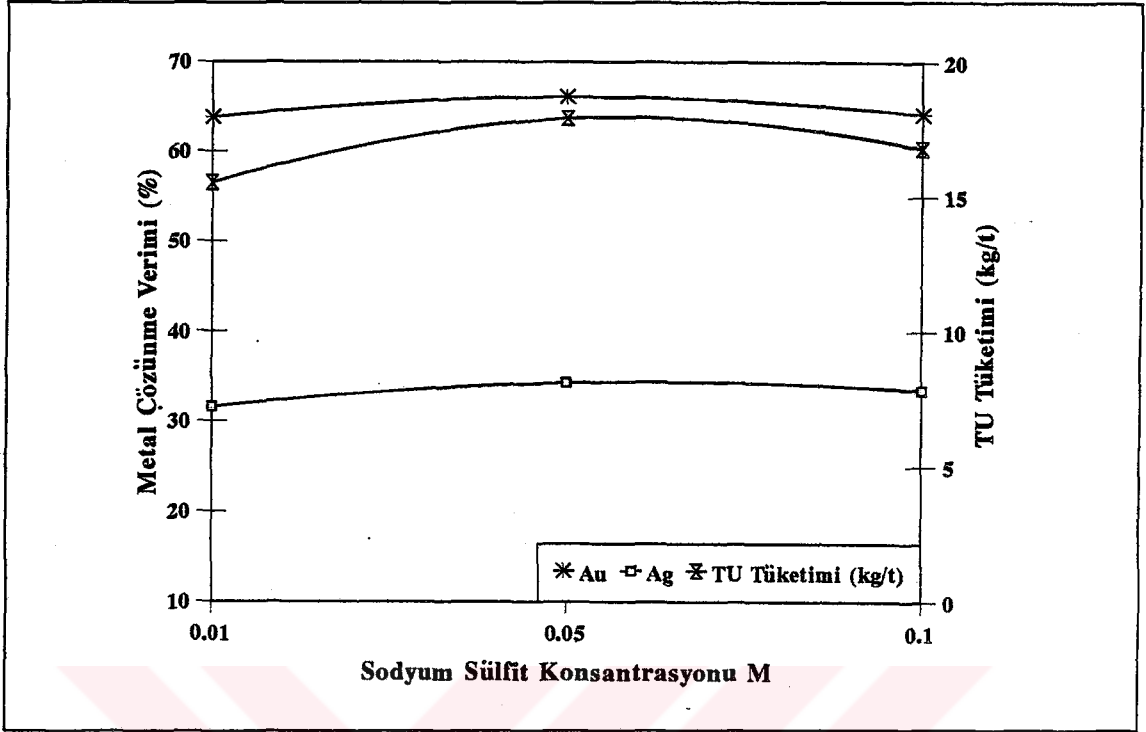
Farklı miktarlarda sodyum sülfid'in kullanıldığı deneylerde, altın çözünlürlük değerleri, % 63-66, gümüş çözünlürlüğü ise % 31-34 arasında değişmektedir. Konuyla ilgili araştırmalarda da belirtildiği gibi, çözelti içine ilave edilen Na₂SO₃, çözelti redoks potansiyelini kararlı halde tutmaktadır. Diğer bir ifadeyle, tiyoüre'nin formamidin disülfid'e oksidasyonu sonrasında, ortaya çıkabilecek geri dönüşümsüz diğer reaksiyonları önlemek üzere, ortam elektrik potansiyelinin stabilize edilmesi anlamını taşımaktadır.

Bu grup deneylerde; altın ve gümüş çözünlürlüğü üzerinde önemli bir parametre olan çözelti redoks potansiyelinin kararlılığıyla (244-251 mV), altın ve gümüş çözünme verimleri üzerinde olumlu etkileri görülmektedir. Ölçümlerde kullanılan elektrodun okuduğu değerlerin, çözelti sıcaklığına hassas olması, bazı durumlarda 50-100 mV' lara kadar varan sapmalara neden olduğundan, çözelti redoks potansiyelinin belirlendiği koşulların (çözelti ve ortam sıcaklığı, elektrodun kalibrasyonu) mümkün olduğunca standart tutulması gerekmektedir.

Çizelge.4.13. Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Tiyöüre Liçi Deneyleri

<i>Deney Koşulları</i>	D 107	D 108	D 109
Pülpte Katı Oranı	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.13	0.13	0.13
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu. (M)	0.05	0.05	0.05
Na₂SO₃ Konsantrasyonu (M)	0.01	0.05	0.1
Liç Süresi (saat)	8	8	8
Başlangıç pH	1.17	1.17	1.17
Başlangıç Eh (mV)	283	283	283
Son pH	1.11	1.14	1.14
Son Eh (mV)	251	249	244
<i>Deney Sonuçları</i>			
Beslenen Au (ppm)	19.47	19.47	19.47
Artık Au (ppm)	7.05	6.59	6.97
Au Çözünme Verimi (%)	63.8	66.1	64.2
Beslenen Ag (ppm)	15.2	15.2	15.2
Artık Ag (ppm)	10.4	9.99	10.1
Ag Çözünme Verimi (%)	31.6	34.3	33.5
Tiyöüre Tüketimi (%)	39.0	45.0	42.2
Tiyöüre Tüketimi (kg/t)	15.5	17.9	16.8

Sodyum sülfid ile yapılan bu deneylerde, tiyöüre tüketimleri de belirlenmiştir. Deneyler sırasında, çözeltide bulunan tiyöüre'nin % 39-45 arasında tüketildiği, elde edilen bu değerlere göre, tiyöüre tüketimleri açısından da, belirli ölçüde kararlı bir liç ortamının sağlanabildiği anlaşılmaktadır.



Şekil.4.13. Na_2SO_3 Miktarına Bağlı Olarak Au ve Ag Çözünürlüğü ve TU Tüketimindeki Değişimler

4.4.2.5. Tiyöüre Konsantrasyonunun Etkisi

Altın, gümüş gibi kıymetli metallerin liç yöntemiyle kazanılmasında kullanılan tiyöüre'nin çözündürme kinetiği ve kimyası, 3.bölümde ayrıntılarıyla incelenmiştir.

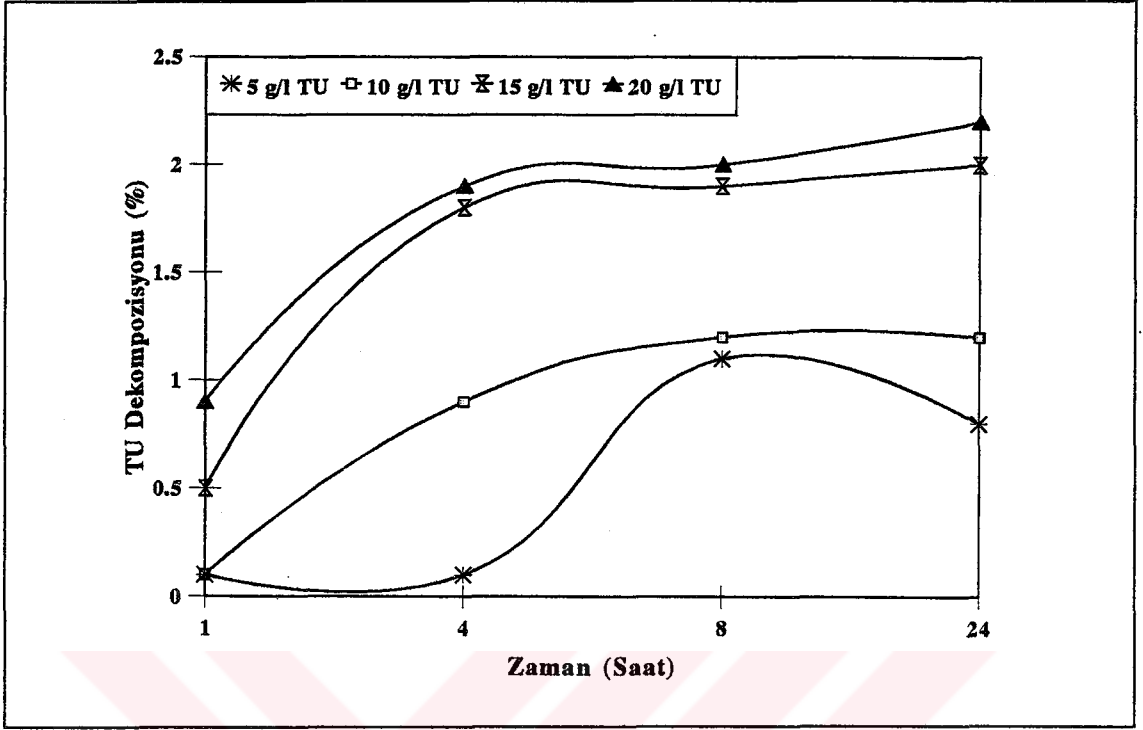
Dünyadaki uygulamalara bakılarak, liç işlemlerinde tüketim miktarları 0.5-1.5 g/l arasında gerçekleşen siyanüre oranla, tiyöüre tüketim değerleri 5-30 g/l arasında değişmektedir. Tiyöüre liçinde, reaktif tüketiminin optimize edilmesi, en uygun çözündürme verimleriyle minimum reaktif kullanımının sağlanması, siyanüre alternatif olabilmesi açısından zorunlu olmaktadır. Cevher ile yapılacak deneyler öncesinde, asitlendirilmiş çözeltilerde, tiyöüre'nin etkinlik derecesinin, zamanın bir fonksiyonu olarak azalıp azalmadığı araştırılmıştır. Farklı tiyöüre konsantrasyonlarında, gerçekleştirilen deney sonuçları çizelge 4.14' de, reaktifin etki değerindeki değişim, zamanın bir fonksiyonu olarak şekil 4.14'de verilmektedir.

Çizelge.4.14. Tiyöüre Etki Değerinin Değişimine Ait Deney Sonuçları

Tiyöüre Konsantrasyonu	Ölçülen Parametreler	Numune	Alma	Zamanı	(saat)
		1	4	8	24
5 g/l (0.065 M)	pH	1.13	1.14	1.12	1.15
	Eh (mV)	231	206	243	190
	TU Tüketimi (%)	0.1	0.1	1.1	0.8
10 g/l (0.13 M)	pH	1.09	1.17	1.15	1.18
	Eh (mV)	199	217	200	189
	TU Tüketimi (%)	0.1	0.9	1.2	1.2
15 g/l (0.195 M)	pH	1.19	1.17	1.22	1.21
	Eh (mV)	208	222	200	188
	TU Tüketimi (%)	0.5	1.8	1.9	2.0
20 g/l (0.015 M)	pH	1.19	1.26	1.28	1.21
	Eh (mV)	197	207	182	190
	TU Tüketimi (%)	0.9	1.9	2.0	2.2

[Başlangıç pH=1.04 ; Eh=299 mV]

Asidik koşullarda, değişik tiyöüre konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltiler, sürekli karıştırılmalı ortamda, 24 saat bekletilmiştir. Farklı zamanlarda çözeltilerde tiyöüre konsantrasyonları bulunarak, bozunma oranları hesaplanmıştır. Bu deneylerde, 10 g/l başlangıç tiyöüre konsantrasyonundaki çözeltide 24 saat sonunda toplam tiyöüre bozunması % 1.2, 20 g/l başlangıç konsantrasyonunda ise, aynı süre sonundaki bozunma oranı % 2.2 olarak hesaplanmıştır(şekil.4.14). Elde edilen bu sonuçlara göre, hazırlanışından itibaren 24 saatlik bir süreye kadar, tiyöüre çözeltilisinin etki değerinde önemli bir değişikliğin olmadığı (Degradation) görülmektedir.



Şekil.4.14. Tiyöüre Etki Değerinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi

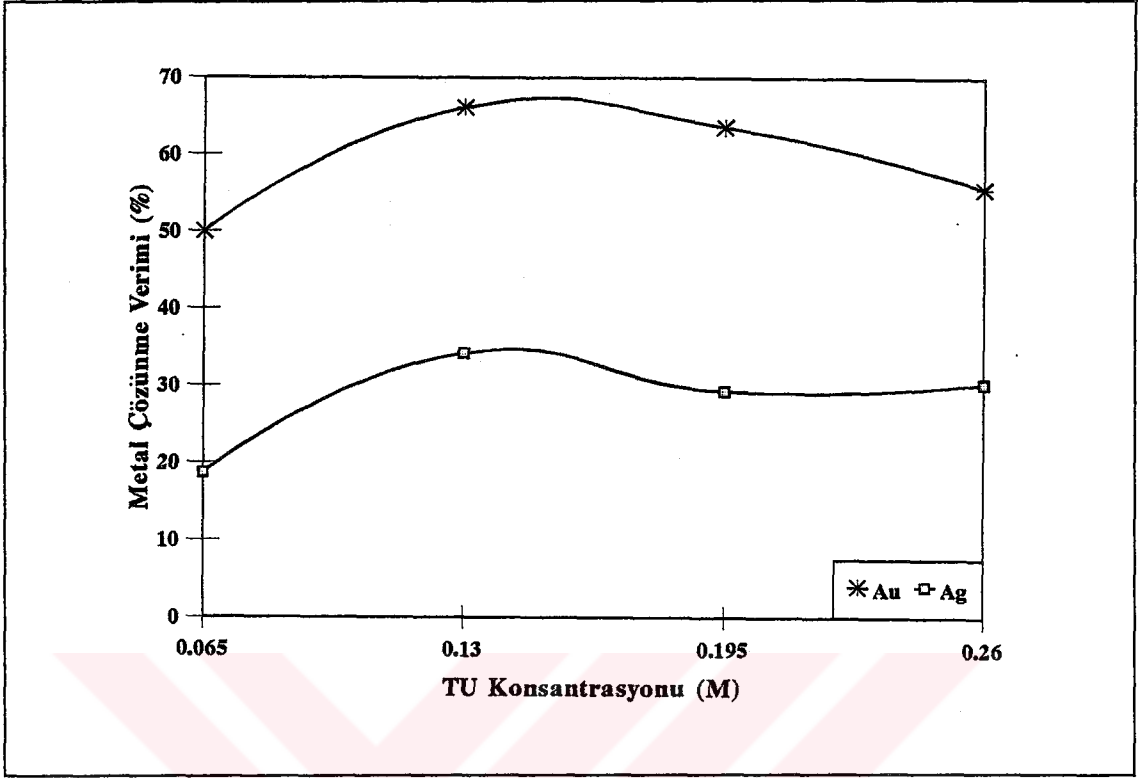
Sülfürlü bakırlı pirit cevherleri üzerinde, tiyöüre'nin, farklı konsantrasyonlarında, altın çözünürlüğüne etkilerinin araştırıldığı deney grubunda, 5, 10, 15 ve 20 g/l değerlerinde tiyöüre kullanılmıştır. Deney koşulları ve toplu sonuçlar çizelge 4.15' de, tiyöüre konsantrasyonuna bağlı olarak altın ve gümüş çözüldürme verimlerinde değişim şekil 4.15'de, verilmektedir. Şekil 4.16 da ise, tiyöüre tüketimine bağlı olarak altın ve gümüş çözüme verimlerinde değişim incelenmektedir.

Deney sonuçlarına göre, % 66.1 oranında maksimum altın çözünürlük değeri, 10 g/l (0.13 M) tiyöüre konsantrasyonunda gerçekleşmektedir. Tiyöüre konsantrasyonunun 10 g/l'den daha fazla olması halinde, altın çözünürlüğünde belirli oranlarda düşüşler olmaktadır.

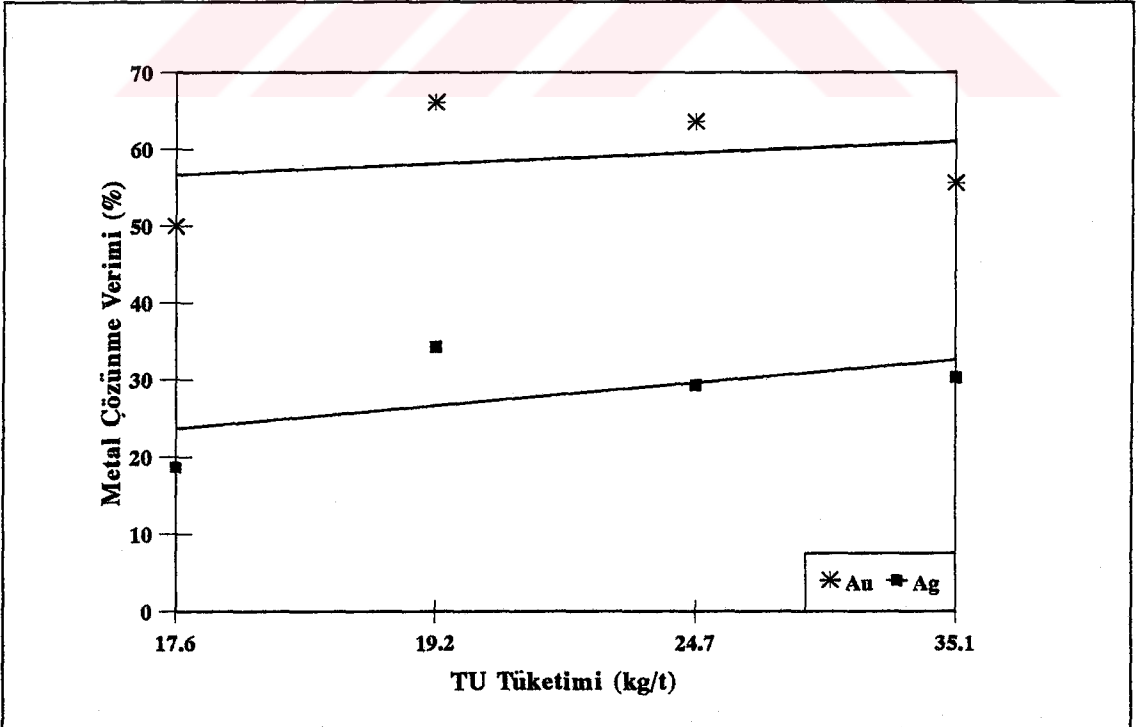
Oksitleyici olarak demir sülfatın kullanıldığı liç ortamında, stokiometrik olarak, 1 mol tiyöürenin oksitlenmesi için 1 mol ferrik iyonu kullanıldığı, çeşitli araştırmalarda verilmektedir. Nitekim bu grupta yapılan deneylerde (çizelge.4.14), 0.065 M tiyöürenin kullanıldığı liç deneyinde, demir sülfat konsantrasyonu tiyöürenin iki katı olmakta ve böylece tiyöüre'nin tamamına yakın kısmı (% 88) tüketilmiş olmaktadır. 20 g/l tiyöüre konsantrasyonunda ise, TU'nin % 44 lük kısmı tüketilmektedir.

Çizelge.4.15. Farklı Tiyöüre Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Liç Deneyi Koşulları ve Toplu Sonuçları

<i>Deney Koşulları</i>	D 121	D 108	D 122	D 123
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.065	0.13	0.195	0.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu. (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ₂ SO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (saat)	8	8	8	8
Başlangıç pH	1.11	1.09	1.07	1.16
Başlangıç Eh (mV)	273	305	255	270
Son pH	1.20	1.14	1.17	1.22
Son Eh (mV)	226	266	236	225
<i>Deney Sonuçları</i>				
Beslenen Au (ppm)	18.23	19.47	18.23	19.47
Artık Au (ppm)	9.11	6.59	6.64	8.64
Au Çözünme Verimi (%)	50.0	66.1	63.6	55.6
Beslenen Ag (ppm)	15.0	15.2	15.0	15.2
Artık Ag (ppm)	12.2	10.0	10.6	10.6
Ag Çözünme Verimi (%)	18.7	34.2	29.3	30.3
Tiyöüre Tüketimi (%)	88.0	48	41.3	44.0
Tiyöüre Tüketimi (kg/t)	17.6	19.2	24.7	35.1



Şekil.4.15. Tiyoüre Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Au-Ag Çözünme Verimlerinde Değişim



Şekil.4.16. Tiyoüre Tüketimine Bağlı Olarak Au-Ag Çözünme Verimlerinde Değişim

4.4.2.6. Liç Süresi Değişiminin Etkisi

Kısa liç süresi ile, siyanüre göre önemli bir üstünlüğü olan tiyoüre liçinde, cevher yapısına bağlı olmakla birlikte, liç süresi için, 15 dakikadan 8 saate varan değerlerin verildiği bir çok araştırma sonucu bulunmaktadır. Daha önce yapılan deneylerde saptanan optimum koşullar kullanılarak, liç süresinin değişiminin metal çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Bu grupta yapılan deneylere ait koşullar ve toplu sonuçları çizelge 4.16'da, altın ve gümüş çözünürlüğünün liç süresine göre değişimi ise şekil 4.17'de verilmektedir.

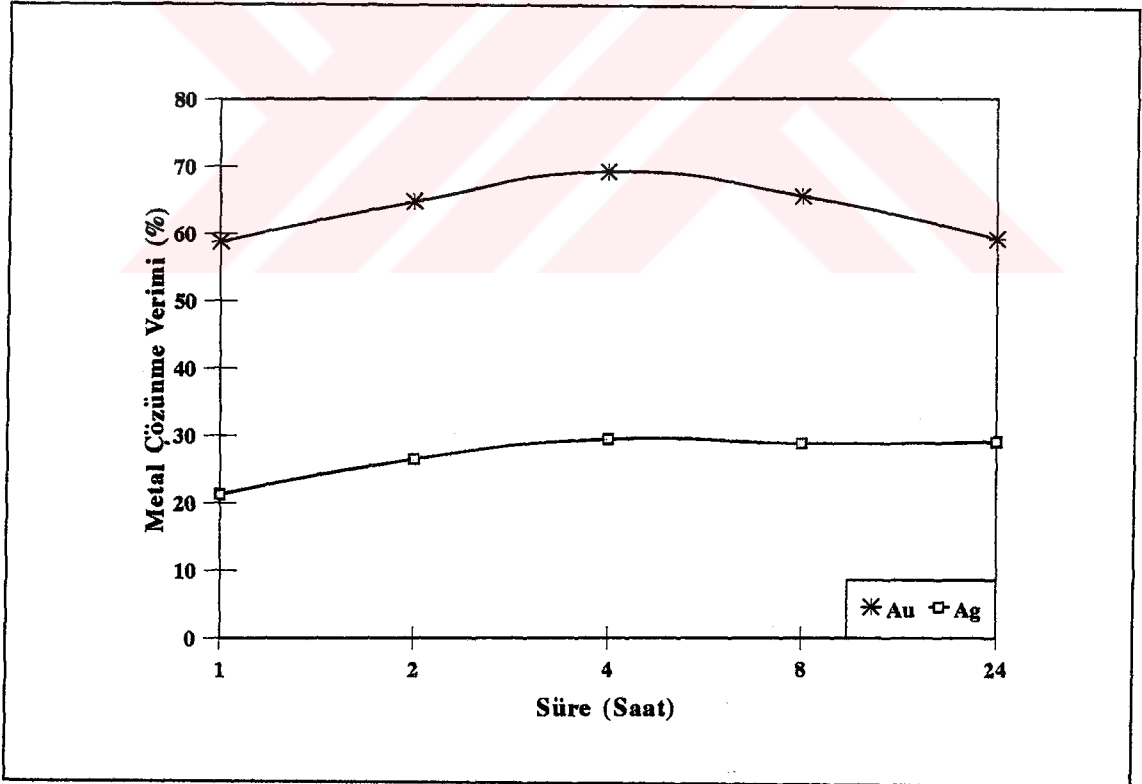
Çizelge.4.16. Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Tiyöüre Liçi Deney Koşulları ve Toplu Sonuçlar

<i>Deney Koşulları</i>	D 130	D 131	D 132	D 133	D 134
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ₂ SO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (saat)	1	2	4	8	24
Başlangıç pH	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
Başlangıç Eh (mV)	282	282	282	282	282
Son pH	1.09	1.11	1.20	1.19	1.21
Son Eh (mV)	253	226	238	232	259
<i>Deney Sonuçları</i>					
Beslenen Au (ppm)	19.55	19.55	19.55	19.55	19.55
Artık Au (ppm)	8.05	6.90	6.04	6.74	7.99
Au Çözünme Verimi (%)	58.8	64.7	69.1	65.5	59.1
Beslenen Ag (ppm)	15.5	15.5	15.5	15.5	15.6
Artık Ag (ppm)	12.20	11.40	10.95	11.04	11.08
Ag Çözünme Verimi (%)	21.3	26.5	29.4	28.8	29.0
Tiyöüre Tüketimi (%)	36.2	35.5	49.1	42.4	25.0
Tiyöüre Tüketimi (kg/t)	14.4	14.2	19.6	16.9	10.0

Siyanüre göre hızlı çözündürme etkili tiyoürenin, zamana bağlı olarak çözme etkisinin araştırıldığı 1, 2, 4,8 ve 24 saatlik liç deneyleri sonunda, en uygun liç süresi dört saat olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, çözündürme sırasında, birinci saat sonunda altın'ın % 59'u, dördüncü saat sonunda ise % 69'u çözünmektedir. Liç süresinin 4 saatten sonra daha da uzatılması halinde, altın çözünürlüğü, yeniden çökelmeler nedeniyle düşmekte, Ag çözünürlüğü ise sabit kalmaktadır.

Bu grup deneyler sırasında, tiyoüre tüketimleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, altın çözünme veriminin % 69 değeri ile maksimum olduğu koşullarda, tiyoüre tüketimi de 19.6 kg/t olarak gerçekleşmektedir.

Deney sonuçları, gümüş açısından değerlendirildiğinde, cevherdeki gümüş çözünürlüğünün ulaşabildiği maksimum değer % 30 civarında olmaktadır.



Şekil.4.17. Farklı Liç Sürelerinde Au-Ag Çözünürlüğündeki Değişim

4.4.3. Doğrudan Tiyöüre Liçi Deneyleri

Bakır çözündürmesi sonrasında uygulanan tiyöüre liçinde, liç süresine bağlı olarak, çözeltiye geçen toplam Cu^{+2} iyon konsantrasyonu 240-270 ppm olarak saptanmıştır (çizelge.4.9). Ayrıca asidik liç ortamında, tiyöürenin dekompozisyonu da (degradation) incelenmiş, elde edilen sonuçlar şekil.4.14' de verilmiştir. Diğer taraftan, üzerinde çalışılan cevher numunesi için belirlenmiş optimum liç koşullarında, tiyöüre tüketimlerinin % 50 civarında olduğu, başka bir deyişle, liç sırasında başlangıç tiyöüre miktarının yarısının tüketildiği saptanmıştır (çizelge.4.16).

Bu bölümde, tiyöüre liçi deneyleri, cevhere doğrudan tek kademede liç reaktifinin ilavesi ve çok kademeli reaktif ilavesi olarak iki grupta sürdürülmüştür. Tek kademede liç reaktifinin ilavesiyle yapılan deneylerde, cevherde bulunan ve çözündürme işlemleri sırasında bir miktar çözeltiye geçen bakırın, tiyöüre tüketimi ve metal çözünürlüğü üzerinde olası etkileri araştırılmıştır. Bundan önceki bölümlerde gerçekleştirilen deneylerde, elde edilen en uygun liç koşulları incelendiğinde, liç sonrası çözeltinin içinde tiyöüre'nin yaklaşık yarısının tüketilmeden kaldığı; ve bu reaktifin tekrar kullanılmasıyla, reaktif tüketiminde önemli oranda tasarruf sağlanacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, çözeltide kalan reaktifin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla çok kademeli liç deneyleri yapılmıştır.

Tek kademeli reaktif ilavesiyle, farklı tiyöüre konsantrasyonlarında yapılan deneylere ait koşullar ve sonuçlar çizelge.4.17'de, farklı liç sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ait koşullar ve sonuçları ise, çizelge 4.18'de verilmektedir. Altın ve gümüş çözünürlüğündeki değişimler şekil.4.18 ve 4.19' da görülmektedir.

Deney sonuçlarına göre; cevherde çözünen bakırın ayrılmaması durumunda, tiyöüre tüketimleri 19.6 kg/t 'dan 35 kg/t mertebelerine çıkmaktadır. Altın çözünme verimleri, bakırın ayrılmasından sonra ulaşılan % 69.1 lik değerden, % 10 civarında bir azalma ile % 58 lere düşmektedir.

Çizelge.4.17. Farklı TU Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Doğrudan Liç Deneyi Koşulları ve Toplu Sonuçları

<i>Deney Koşulları</i>	D 140	D 141	D 142	D 143
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.065	0.13	0.195	0.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ₂ SO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (saat)	4	4	4	4
Başlangıç pH	1.44	1.44	1.44	1.44
Başlangıç Eh (mV)	297	297	297	297
Son pH	1.70	1.67	1.66	1.75
Son Eh (mV)	352	319	240	280
<i>Deney Sonuçları</i>				
Beslenen Au (ppm)	19.47	19.47	19.47	19.47
Artık Au (ppm)	11.22	8.22	8.09	8.77
Au Çözünme Verimi (%)	42.4	57.8	58.4	54.9
Beslenen Ag (ppm)	15.5	15.5	15.5	15.5
Artık Ag -ppm-	9.5	9.0	10.3	10.8
Ag Çözünme Verimi (%)	38.7	41.9	33.5	30.3
Tiyoüre Tüketimi (%)	92.3	88.9	57.5	42.3
Tiyoüre Tüketimi (kg/t)	18.4	35.5	34.4	33.8

Çizelge.4.18. Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Doğrudan Liç Deneyi Koşulları ve Toplu Sonuçları

<i>Deney Koşulları</i>	D 144	D 145	D 146	D 147
Pülpte Katı Oranı	20	20	20	20
TU Konsantrasyonu (M)	0.26	0.26	0.26	0.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ₂ SO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.05	0.05	0.05	0.05
Liç Süresi (dakika)	15	30	60	120
Başlangıç pH	1.36	1.36	1.36	1.36
Başlangıç Eh (mV)	241	241	241	241
Son pH	1.57	1.54	1.51	1.46
Son Eh (mV)	222	211	208	216
<i>Deney Sonuçları</i>				
Beslenen Au (ppm)	19.47	19.47	19.47	19.47
Artık Au (ppm)	10.28	10.08	8.77	9.46
Au Çözünme Verimi (%)	47.2	48.2	54.9	51.4
Beslenen Ag (ppm)	15.5	15.5	15.5	15.5
Artık Ag (ppm)	12.4	10.6	8.6	8.4
Ag Çözünme Verimi (%)	21.3	31.6	44.5	45.5
Tiyoüre Tüketimi (%)	7.7	25.0	25.0	30.8
Tiyoüre Tüketimi (kg/t)	6.2	20.0	20.0	24.6

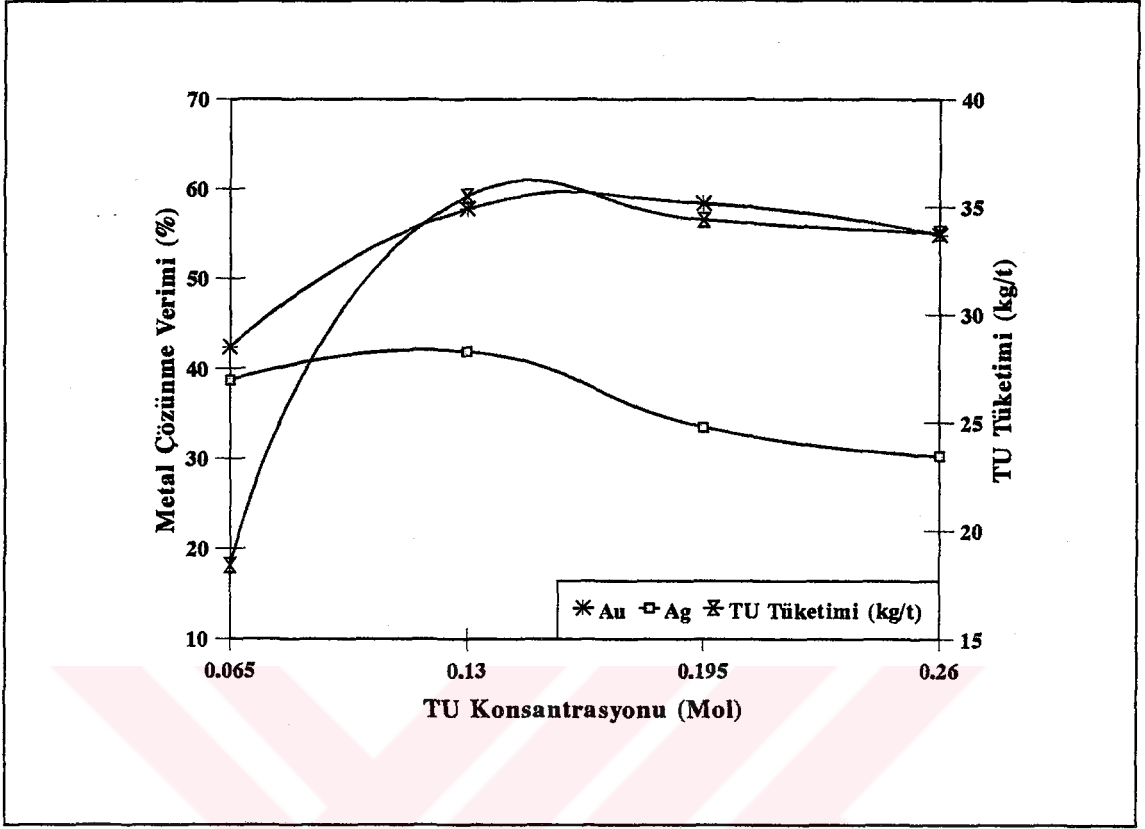
Tiyoüre ile tek kademede, gerçekleştirilen deneylerde, gümüş çözünme verimleri % 36-42 değerine ulaşmıştır. Bu çözünürlük değerleri, şimdiye kadar yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre % 10 civarında bir artışı göstermektedir. Çözünen bakırın ayrılmadığı koşullarda, gümüş çözünürlüklerindeki bu artış; çözeltilerdeki bakır iyonlarının, gümüş çözünürlüğünde katalizör etkisi olarak yorumlanmaktadır. Özellikle gümüş cevherlerinden tiyoüre liçi ile yapılan çalışmalarda, gümüş çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyen bakır iyonlarının, çözülmeye olumlu etkilerini açıklayan bazı araştırmalara da rastlanmaktadır[36-40-100].

Farklı liç sürelerinde altın çözünürlüğünün araştırıldığı deneylerde, başlangıç TU konsantrasyonu 20 g/l olarak seçilmiştir(Çizelge.4.18). Bakır iyonlarının bulunduğu ortamda, 15, 30, 60, 120 ve 240 dakikalık liç süreleri sonunda, altın çözünürlükleri % 47-54, gümüş çözünürlükleri ise, % 21-41 arasında değişmektedir. Özellikle gümüş çözünürlüğünde, liçin ilk 15. dakikası sonunda % 21 olan çözünme verimi, ikinci saatin sonunda % 38'lere çıkmaktadır. Bu sonuçlar, daha önceki deneylerde altın için elde edilen hızlı çözünme reaksiyonuna benzer şekilde gerçekleşmektedir.

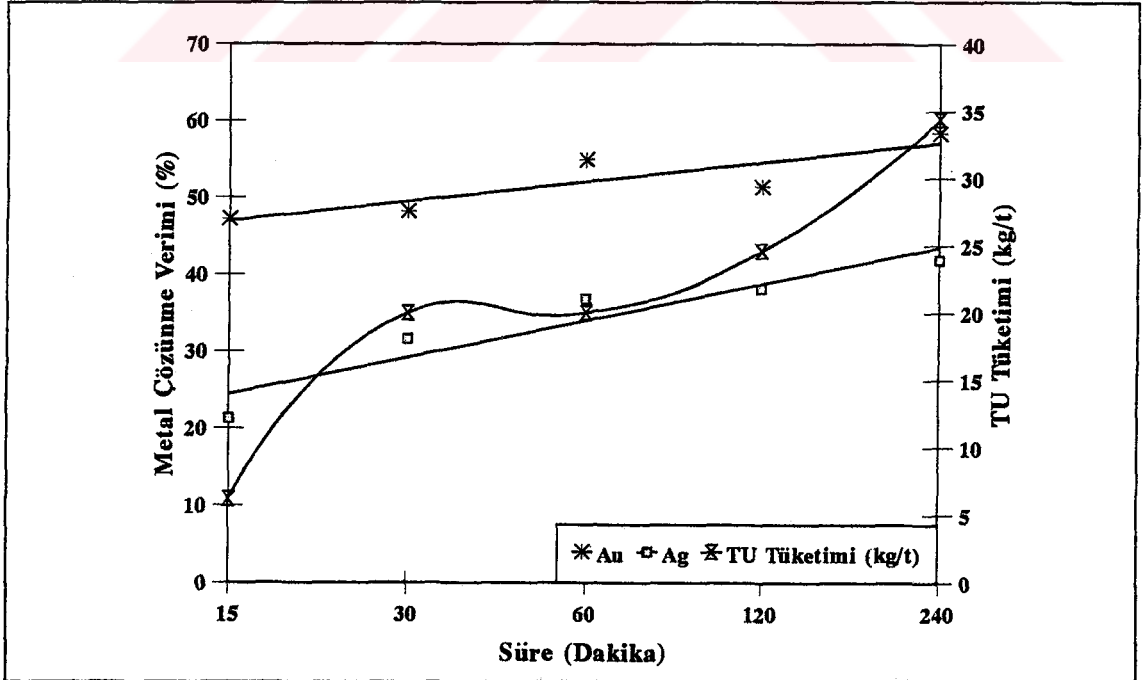
Doğrudan tiyoüre liçi deneylerinde, liç sonrası ölçülen pH değerleri; çözünen bakırın ayrılmasından sonra yapılan deneylerde, 1.1-1.2 civarındayken, bu grupta yapılan deneylerde 1.6-1.7 civarında ölçülmüştür. Bu durum, çözeltilerde bulunan bakır iyonlarının, ortamda asit tüketme eğilimi sonucu, pH'nın bir miktar artması şeklinde yorumlanmaktadır. pH'nın bu artışı ile de, altın çözünürlüğünün olumsuz yönde etkilenebileceği düşünülmektedir.

Doğrudan liç uygulamasında, çözeltilerde bakır iyonlarının bulunması halinde, altın çözünürlüğünün belirli bir oranda düşmesine rağmen, çözeltilerde kalan reaktifin tekrar kullanılmasının getirebileceği sonuçları araştırmak amacıyla, kademeli liç deneyleri yapılmıştır.

Deneylerde, bir taraftan taze cevher üzerine yüklü liç çözeltileri verilirken, diğer taraftan, optimum koşullarda yapılan liç sonrasında alınan liç artığına, yeni çözeltiler ilave edilerek kademeli liç koşulları incelenmiştir. İki kademeli yüklü çözeltiler ve üç kademeli temiz çözeltiler ilavesi, altın çözünürlük değerlerine bakılarak seçilmiştir. Deneylere ait koşullar çizelge.4.19, ve toplu sonuçlar çizelge.4.21'de, deney akım şeması ise şekil.4.20' de verilmektedir.



Şekil.4.18. Doğrudan TU Liçinde TU Konsantrasyonunun Au ve Ag Çözünürlüğüne Etkisi



Şekil.4.19. Doğrudan TU Liçinde, Liç Süresinin Au ve Ag Çözünürlüğüne Etkisi

Çizelge.4.19. Kademeli Tiyoüre Liç Deney Koşulları

Deney Koşulları	Temiz Çözelti			Yüklü Çözelti	
	I.Kademe	II.Kademe	III.Kademe	I.Kademe	II.Kademe
Pülpte Katı Oranı (%)	10	10	10	10	10
TU Konsantrasyonu(M)	0.13	0.13	0.13	0.095	0.065
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Konsantr.(M)	0.05	0.05	0.50	---	---
Na ₂ SO ₃ Konsantr.(M)	0.05	0.05	0.05	---	---
Başlangıç pH	1.28	1.32	1.33	1.40	1.32
Başlangıç Eh (mV)	245	214	236	230	250
Son pH	1.40	1.32	1.40	1.32	1.40
Son Eh (mV)	230	250	219	250	289
Liç Süresi (saat)	4	4	4	4	4

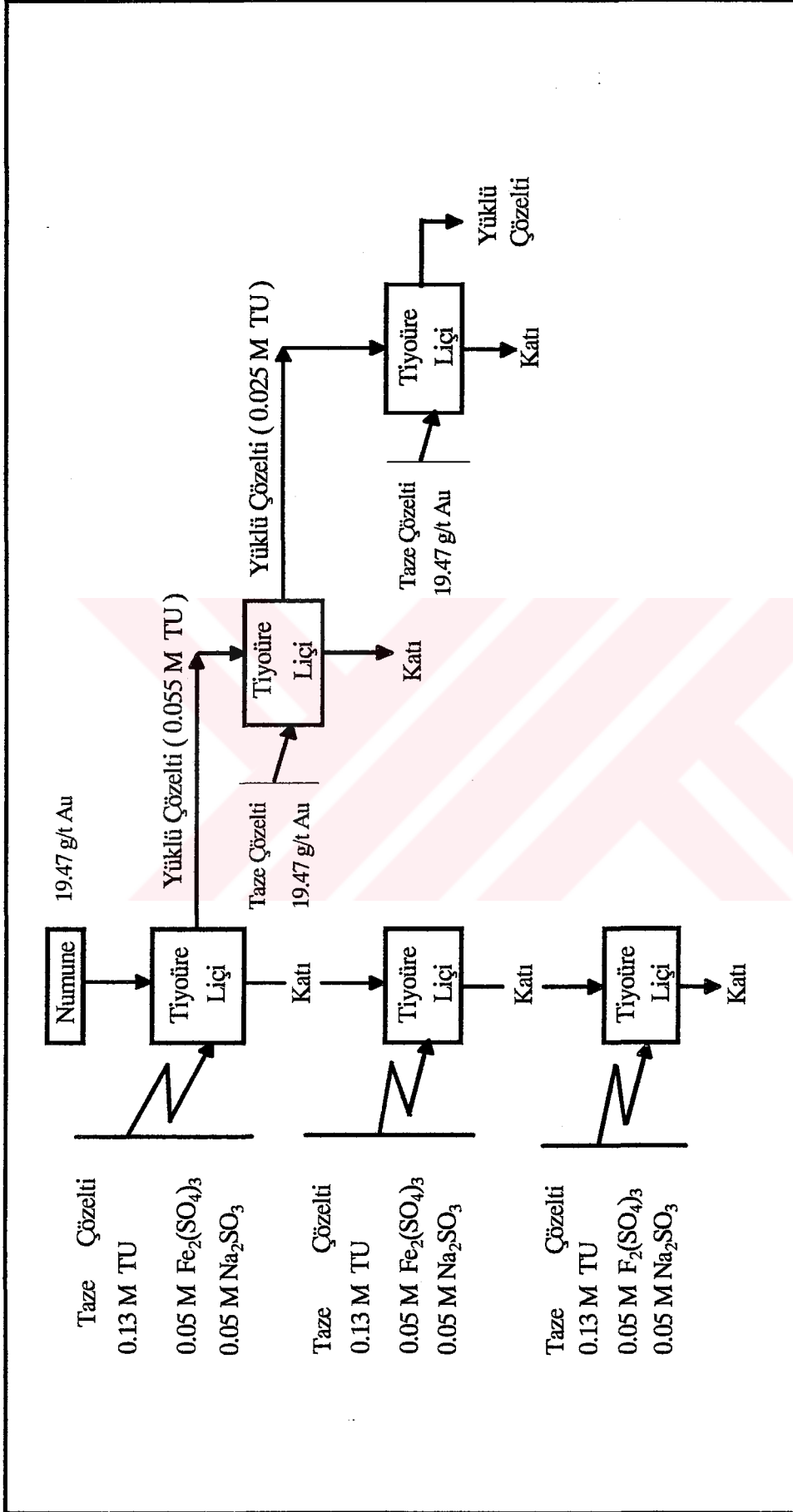
Çizelge.4.20. Kademeli Tiyoüre Liç Deneyi Toplu Sonuçları

Deney Sonuçları	Temiz Çözelti			Yüklü Çözelti	
	I.Kademe	II.Kademe	III.Kademe	I.Kademe	II.Kademe
Beslenen Au (ppm)	19.47	5.28	3.78	19.47	19.47
Artık Au (ppm)	5.28	3.78	3.12	5.36	7.92
Au Çözünme Verimi(%)	72.9	28.4	17.5	72.5	59.3
Beslenen Ag (ppm)	15.5	8.7	8.5	15.5	15.5
Artık Ag -ppm-	8.7	8.5	8.5	9.34	10.0
Ag Çözünme Verimi (%)	43.9	2.3	0	39.7	35.5
Beslenen Cu (ppm)	2056	1926	1898	2186	2218
Çözelti Cu (ppm)	130	28	21	162	180
Cu Çözünürlüğü (%)	6.3	1.5	1.1	7.4	8.1
TU Tüketimi (%)	42.3	47.7	48.5	54.5	80.0
TU Tüketimi (kg/t)	16.9	19.1	19.4	9.2	7.7

Çizelge 4.20 de verilen kademeli tiyoüre liçi deney sonuçlarına göre; temiz çözelti ilavesiyle üç kademede sürdürülen liç deneylerinin birinci kademesinde, % 72.9 Au, % 43.9 Ag ve % 6.3 Cu çözünmektedir. Birinci kademe liç artığına, taze reaktif ilavesi sonunda, altın çözünürlüğü toplam % 11.2 oranında artarak, % 84 civarına çıkmaktadır. Birinci kademe sonunda elde edilen altın çözünürlük değerine karşılık, tiyoüre tüketimi 16.9 kg/t olurken, altın çözünürlüğündeki % 11 oranında bir artışa karşılık toplam tiyoüre tüketimi 55 kg/t mertebelerine yükselmektedir. Cevherde bulunan gümüşün, birinci kademe sonunda % 43 çözünme verimine karşılık, diğer kademeler sonunda, % 1.3 gibi önemsenecek bir artma görülmektedir. Deney sonuçlarına göre, bakırın çözelti içinde kalması halinde, tiyoüre tüketimleri artmakta, ancak altın çözünürlüğünde bir azalma görülmemektedir.

Yüklü çözeltinin içerdiği tiyoürenin, yeni cevher numunesi üzerindeki çözme etkisi için gerçekleştirilen kademelerden ilkinde, % 72.5 ve ikinci kez yüklü çözeltinin kullanılması ile % 59.3 altın çözündürme verimleri elde edilmektedir(Çizelge.4.20). Birinci liç kademesinden alınan yüklü çözelti içinde, tiyoürenin % 57.7' lik bölümü tüketilmeden kalmaktadır. Bu çözeltinin yeni cevher ile tekrar liçe sokulması durumunda, reaktifin % 30'u daha kullanılarak, toplam tüketimi % 82 civarına ulaşmaktadır. Yüklü çözeltinin kullanıldığı deney grubunda, çözünen bakırın çözeltilen ayrılmamış olması ve her seferinde çözelti içinde konsantrasyonun artmasına karşılık tiyoürenin çözündürme verimini olumsuz yönde etkilemediği görülmektedir.

Kademeli liç deneyinin ilk kademesinde elde edilen % 72.9 Au, % 43.9 Ag ve % 6.3 bakır çözünürlüğü ile sonuçlanan liç deneyinin tekrarlanabilirliğinin araştırıldığı, aynı koşullarda karıştırmalı beher deneyi yapılmıştır. Bu deney sonuçlarına göre ise altın, gümüş ve bakır çözünürlükleri sırasıyla % 71.7, % 41.0 ve % 7.1 olarak bulunmuştur. Bu liç deneyinde tiyoüre tüketimi 18.4 kg/t olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.20 Kademeli Reaktif İlavesiyle Yapılan Tazyöüre Liçi Deney Akım Şeması.

SONUÇLAR

Altın, gümüş kazanımında, siyanür ile çözündürme yöntemi günümüzde siyanüre uyumlu, refrakter nitelikte olmayan cevherler için yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak doğrudan siyanürasyona uygunluk gösteren türdeki cevherler azalmakta, daha kompleks mineralojik yapılı, refrakter nitelikli cevherler ön plana çıkmaktadır. Refrakter özellik gösteren bu tür cevherler üzerinde yapılan çalışmalarda; liç öncesi ön işlemler, ve düşük zehirleyici etkili yeni reaktifler araştırılmaktadır.

Bu tez kapsamında, Küre Bölgesi, altın içeren, sülfürlü bakırlı pirit cevherleri üzerinde, siyanüre alternatif liç reaktifi olarak tiyoüre'nin kullanıldığı deneysel çalışmalarla, altın kazanımı araştırılmıştır. Bir bölümü A.B.D, Nevada Üniversitesinde sürdürülen bu araştırma kapsamında, yapılan deneysel çalışmalar, cevher bünyesinde bulunan çözünen bakırın ayrılmasından sonra ve doğrudan liç uygulaması olarak gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

1 - Küre Bakırlı Pirit İşletmesi, Aşıköy Maden sahasından alınan numunenin altın içeriği 19.47 g/t, gümüş içeriği 15.5 g/t ve bakır içeriği 1.45 olarak bulunmuştur. Altın ve gümüş içeriği yönünden, yöre cevherlerini tam temsil etmeyen numunenin; kimyasal analiz sonuçlarına göre, % 18.8 SiO₂ içeriğiyle, kuvarsa zengin, masif sülfürlü cevherleşmeyi temsil ettiği, çok ender olmakla birlikte, bu yapı içinde yüksek altın ve gümüş içerikli zonların bulunabileceği anlaşılmaktadır.

2 - Deneysel olarak kullanılan numunenin ana mineralini pirit oluşturmakta, ayrıca nabit altın, elektrum, kalkopirit, sfalerit, bornit, kovelin, kalkozin, karolit, tennantit, markasit, melnikovit, pirotin, manyetit, kromit, anataz, kuvars ve kalsit bulunmaktadır. Cevher mikroskobunda yapılan incelemelere göre, cevherde altın, nabit altın ve elektrum olarak bulunmaktadır. Ortalama 5 mikron ve daha küçük boyutlarda bulunan altın, çoğunlukla pirit ve kalkopirit çatlakları boyunca izlenmektedir.

Elektrum yapısındaki altın, kalkopiritce fakir, piritler içinde sıklıkla izlenmekte, buna karşılık, nabit altın daha çok, bornit ve karolit oluşumları ile görülmektedir.

3 - Tane boyutunun çözünürlüğe etkilerinin araştırıldığı deney grubunda, boyutu 0.038 mm altına indirilmiş numunede, altın çözünürlüğü % 49.4, gümüş çözünürlüğü ise, % 22.6 olarak maksimum çözünürlükler elde edilmiştir.

4 - Cevher numunesinin olmadığı tiyoürel çözeltiliye, değişik konsantrasyonlarda Cu^{+2} iyonu verilerek, bakır iyonlarının tiyoüre tüketimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çözelti içinde, 10 ppm'e kadar bakır iyonu konsantrasyonu tiyoüreyi etkilemez iken, konsantrasyonun 10-20 ppm değerlerinde, % 20, 50 ppm Cu^{+2} konsantrasyonunda ise, % 60 oranında tiyoüre bozunmaktadır.

5 - Cevherde bulunan bakırın çözünürlüğüne ilişkin olarak, seyreltik sülfürik asit-demir sülfatlı ortamda çözdürme deneyleri yapılmıştır. Değişik çözdürme süreleri, asit ve demir sülfat konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde, bakır çözünürlüğünün % 5.7-% 8.0 civarında olduğu saptanmıştır. Bu deneylere göre, asit konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünürlüğü fazla değişmemekte, buna karşılık, demir sülfat konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünürlüğü azalmaktadır.

6 - Tiyoüre liçi öncesinde çözünen bakırın ayrılması amacıyla yapılan deneylerde optimum çözdürme koşulları; 0.05 M H_2SO_4 , 0.05 M $Fe_2(SO_4)_3$ kullanımıyla başlangıç liç pH'sı, 1.0-1.1 ve çözelti redoks potansiyeli 280-300 mV, ve çözdürme süresi 8 saat olarak saptanmıştır. Çözünen bakır ayrıldıktan sonra, dört saatlik su ile yıkama ve takiben iki farklı konsantrasyonda 24 saat süreyle tiyoüre liç deneyleri yapılarak, her üç kademede çözünen bakır miktarları ve tiyoüre liçinden elde edilen altın çözünürlüklerindeki değişimler incelenmiştir. Bakır çözünürlükleri, bakır çözdürme kademesinde; % 6.4-7.5, su ile karıştırarak yıkama sonunda % 0.9-1.5 ve tiyoüre liçi sonrasında ise, % 0.5-1.9 arasında değişmektedir.

Bu grup deneylerde; 0.13 M TU konsantrasyonunda altın çözünürlüğü % 40-42 ve tiyoüre tüketimi 17-22 kg/t; 0.39 M TU konsantrasyonunda ise, altın çözünürlüğü % 43-44 ve TU tüketimi 60-64 kg/t olarak bulunmuştur.

7 - pH değişiminin, metal çözünlüğü üzerinde etkilerinin araştırıldığı deneylerde, başlangıç pH'sı 1.0, 1.5, 2.0 olarak hazırlanmış çözeltilerle, iki farklı TU konsantrasyonunda liç deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre; uygun altın çözümlendirme verimleri için çözelti pH'sının 1 civarında tutulması gerektiği anlaşılmaktadır. 10 g/l TU konsantrasyonunda, pH=1'de % 61.3 olan Au çözünlüğü, pH=2'de % 55.3'e düşmektedir. % 54.8-57.9 Au çözünme verimlerine ulaşılan 20 g/l TU konsantrasyonunda, reaktif miktarının artmasına karşılık, altın çözünme verimlerinde artış olmamaktadır.

8 - TU liçinde önemli parametrelerden biri, oksitleyici reaktif cinsi ve konsantrasyonudur. Yapılan deneylerde, oksitleyici reaktif olarak demir sülfat seçilmiştir. Tiyoürel çözeltilere, 1; 2.5; 5; 7.5; ve 10 g/l konsantrasyonlarında demir sülfat ilavesi sonrasında, en uygun TU oksitlenme oranını ifade eden, % 50 dolayındaki tiyoüre/formamidin disülfid dönüşümü, 7.5 g/l demir sülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu miktarda oksitleyicinin kullanıldığı deneylerde, ölçülen redoks potansiyel değerleri (300-400 mV) literatürde verilen değerlerle uyum göstermektedir. Farklı demir sülfat konsantrasyonlarında altın çözünlüğünün araştırıldığı deneylerde, en uygun çözünme verimleri için 0.05 M demir sülfatın kullanılması halinde; 0.13 M TU konsantrasyonunda % 65.1, 0.26 M TU konsantrasyonunda ise, % 57.6 Au çözünme verimleri elde edilmiştir.

9 - Çözeltinin redoks potansiyelini kontrol ederek, kararlı halde tutmak üzere kullanılan sodyum sülfid'in etkilerinin araştırıldığı deney grubunda, 0.05 M sodyum sülfid konsantrasyonunda, % 66.1 Au çözünme verimi ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Bu deneylerde, liç başlangıcında 280 mV olarak ölçülen potansiyel değeri, liç sonunda 244-251 mV mertebelerinde saptanmıştır. Maksimum Au çözünlüğüne ulaşılan deneyde, TU tüketimi 17.9 kg/t olmaktadır.

10 - Farklı TU konsantrasyonlarında yapılan deneyler sırasında, 5; 10; 15 ve 20 g/l olarak seçilen tiyoüre konsantrasyonlarında metal çözünlükleri incelenmiştir. 8 saatlik liç sonunda, 10 g/l TU konsantrasyonunda, maksimum altın çözünlüğü % 66.1 olarak saptanmıştır. TU konsantrasyonunun 10 g/l'den daha büyük değerlerinde, altın çözünlüğü azalmaktadır. Reaktif konsantrasyonunun artması, reaktifin bozunma sürecini hızlandırmakta ve çözünen altının tekrar çökmesine neden olmaktadır.

11 - Liç süresinin incelendiği 1; 2; 4; 8; 24 saatlik TU liçi deneyleri yapılmıştır. Birinci saatin sonunda % 58.8 olan altın çözünme verimi, dördüncü saat sonunda maksimum değerine ulaşarak % 69.1 olmakta, dördüncü saatten sonra giderek azalmaktadır. En iyi altın çözünürlüğünün elde edildiği deneyde (D:132), tiyoüre tüketimi 19.6 kg/t olarak hesaplanmıştır.

12 - Küre Bölgesi altın içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinin liçinde, çözünen bakırın ayrılmasından sonra yapılan deneylerden elde edilen optimum koşullar; 0.13 M (10 g/l) TU, 0.05 M demir sülfat, 0.05 M sodyum sülfat, 4 saat liç süresi, başlangıç pH=1.0 ve başlangıç potansiyel değerleri 280-300 mV olarak saptanmıştır.

13 - Cevhere doğrudan tiyoüre liçi uygulamasında bakır çözünürlüğünün, metal çözünme verimlerine etkili olup olmadığı araştırılmıştır. Bu grup deneylerde, farklı TU konsantrasyonlarında ve sürelerde deneyler yapılmıştır. Diğer koşulları; bakır çözündürmesi sonrası yapılan ve optimum koşulların elde edildiği değerlerde sabit tutularak, 5; 10; 15 ve 20 g/l TU konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, % 58.4 maksimum altın çözünürlüğü, 15 g/l TU konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu deneyde TU tüketimi 34.4 kg/t olarak hesaplanmıştır. Çözüldükten bakırın ayrılmaması halinde altın çözünürlüğünde % 10 civarında bir azalma olmakta, buna karşılık TU tüketimleri ise, iki katına çıkmaktadır.

14 - Doğrudan liç uygulamasında, kademeli reaktif ilave edilerek, maksimum altın ve gümüş çözünürlükleri araştırılmıştır. Üç kademeli taze çözelti ve iki kademeli yüklü çözelti ile sürdürülen deneylerde, üç kademeli temiz çözelti ilavesi sonrasında toplam altın çözünürlüğü % 83.4'e ulaşmaktadır. Bu çözünme verimine karşılık TU tüketimi 55.4 kg/t gibi yüksek değerlere çıkmaktadır. Yüklü çözeltiyle ilk kademede % 72.5 ve ikinci kademede % 59.3 Au çözünme verimleri elde edilmiştir. Yüklü çözeltinin kullanıldığı kademelerde altın çözünürlüğünün bir miktar azalması, reaktif konsantrasyonunun düşmesi ve çözelti içinde artan bakır iyonlarının reaktif tüketmesiyle açıklanmaktadır.

15 - Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin tümü gümüş çözünürlüğü açısından değerlendirildiğinde, çözünen bakırın ayrılmasından sonra yapılan deney grubunda maksimum Ag çözünürlüğü % 30, doğrudan TU liçi deneylerinde ise, % 42 civarında olmaktadır. Çözeltide bakır iyonlarının bulunması; altın çözünürlüğünün tersine, gümüş çözünürlüğünü olumlu yönde etkilemektedir. Çözeltideki bakırın, gümüş çözünürlüğü üzerinde katalizör etkisi olarak yorumlanan bu sonuç, literatürde karşılaşılan bazı sonuçlarla çelişmekte, ancak çözünme mekanizmasının tam açıklanamadığı gümüş çözünürlüğündeki bu durum, yeni bir bulgu olarak tesbit edilmektedir.

16 - Bakır çözüldürme sonrası ve doğrudan TU liçi deney sonuçlarına göre; TU liçinin, ekonomik olarak, çözünen bakırın ayrılması sonrası, teknolojik olarak da doğrudan uygulanmasının uygun olduğu anlaşılmaktadır.

17 - TU ile optimum koşullarda elde edilen altın ve gümüş çözünürlüklerinin siyanür çözüldürmesi ile karşılaştırmasını yapabilmek için, sözkonusu cevher üzerinde, siyanür liçi uygulamalarında kullanılan reaktif miktarları ve koşullarına uygun olarak, 1.5 g/l NaCN konsantrasyonu ve pH=10.5'de 24 saatlik deney yapılmıştır. Siyanürle çözüldürme deneyi sonunda, % 32.4 Au ve % 11.2 Ag çözünme verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre TU Liçi, yüksek çözünme verimleri ve kısa liç süresi ile siyanür liçine göre daha avantajlı olmaktadır. Ancak siyanüre göre daha pahalı olan tiyoüre' nin, yapılan deneylerde tüketim değerlerinin de yüksek olması, bu reaktifin günümüz koşullarında ekonomik olarak kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Savitskii, E.M., Prince, A., Handbook of Precious Metals, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1981.
- [2] K.J.Henley, B.A., Gold Ore Mineralogy And Its Relation to Metallurgical Treatment, Min. Sci. Engng., V:7, No:4, Oct. 1975.
- [3] Gasparini, C., Gold Mineralogy And Metal Extraction Mining And Mineral Resources, Precious Metals, 1982.
- [4] Gasparini, C., Canadian Institute Of Metall. Bulletins, (CIM).
- [5] Precious Metals And Minerals, Metals And Minerals Annual Review, 1994.
- [6] The World Bureau Of Metal Statistics.
- [7] International Precious Metals Inst., (IPMI) Bulletins.
- [8] Carillo, F.V., Price, I.G., Nevada Minerals Yearbook-1989, US Department of The Interior, Bureau of Mines, June 1991.
- [9] Major Mines of Nevada, Nevada Bureau of Mines And Geology Special Publication, P-4, Reno, Nevada, 1992.
- [10] Hendrix, J.L., Altın Madenciliği Semineri, YMGV, Ağustos, 1994, Ankara.
- [11] "Gold 93", Gold Fields Mineral Services.
- [12] Özenbaş, M., Altın Madenciliği Semineri, YMGV, Ağustos, 1994, Ankara.
- [13] Özpeker, I., Altın Madenciliği Semineri, YMGV, Ağustos, 1994, Ankara.
- [14] Türkiye Altın Madenciliği, Eurogold-Bergama, Ovacık Altın Madeni Broşürü, Mayıs, 1994.
- [15] Maden Dergisi, Gemad Yayınları, Ağustos, 1994, İstanbul.
- [16] Kırıkoğlu, S., İTÜ Maden Fakültesi 35.Yıl Sempozyumu, Ed: O.Kural, S.Kırıkoğlu, p:117-44, Temmuz, 1989, İstanbul.

- [17] **Acarkan, N., Gürkan, V.,** İTÜ Maden Fakültesi 35. Yıl Sempozyumu, Ed: O.Kural, S.Kırıkoğlu, p:1-15, Temmuz, 1989, İstanbul.
- [18] **Kalabalık, N.,** Altın Madenciligi Semineri YMGV, Ağustos, 1994 Ankara.
- [19] M.T.A Raporları.
- [20] Devlet İstatistik Enstitüsü Raporları.
- [21] Etibank Faaliyet Raporları.
- [22] Karadeniz Bakır İşletmeleri Raporları.
- [23] Yabancı Altın Şirketleri Raporları.
- [24] **Dorr, J.V.N. , Bosqui, F.L.,** Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores, 2nd edition, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1950.
- [25] **Wills, B.A.,** Mineral Dressing Technology, 4th edition, Elmsford, Pergamon Press, 1988, New York.
- [26] **Yannopoulos, J.C.,** The Extractive Metallurgy Of Gold, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [27] **Elvey, L.E., Woodcock, J.T.,** Gold in Avustralian Mining ,Metallurgical And Mineral Industry, Eds: J.T.Woodcock, 8th Commonwealth Mining And Metall. Congress, V:3, p:173-210, 1967.
- [28] **Douglas, J.K.E., Moir, A.T.,** A Review Of S.African Gold Recovery And Practice, 7th Commonwealth Mining And Metall. Congress, V:3, p, 971-1003, 1961.
- [29] **Bath, M.D., Duncan, A.J., Rudolph, E.R.,** Some Factors Influencing Gold Recovery By Gravity Concentration, J. of S.Afr. Mining Metall., V: 73, p:363-84, 1973.
- [30] **Petrucci, R.H.,** General Chemistry-Principles And Modern Applications, 4th edition, MacMillan Publishing Co., New York, 1985.
- [31] **Gupta, C.K., Mukherjee, T.K.,** Hydrometallurgy In Extractive Processes, V.1-2, CRC Press Inc., 1990.

- [32] **Marsden, I., House, I.**, The Chemistry Of Gold Extraction, chp: 6, Simon And Shuster Int.Group, U.K., 1992.
- [33] **Habashi, F.**, Kinetics And Mechanism Of Gold And Silver Dissolution In Cyanide Solution, Bulletin 59, Montana College Of Min. Sci. Tech., April, 1967.
- [34] Chemistry Of Cyanidation, Mineral Dressing Notes, American Cyanamid Comp., No:23, June 1958, New York.
- [35] **Nagy, I., Mrkusie, P., McCulloch, H.W.**, Chemical Treatment Of Refractory Gold Ores.Literature Survey, National Inst. For Metall., Report No:38, June, 1966.
- [36] **Fleming, C.A.**, Hydrometallurgy Of Precious Metals Recovery, Hydrometallurgy, No:30, p:127-62, 1992.
- [37] **Finkelstein, N.P.**, The Chemistry of The Extraction of Gold From Its Ores, Gold Metalurgy in S.Africa, Chp:10, Eds: R.J.Adamson, Chamber of Commerce of S.Africa, pp:284-351, 1972.
- [38] **Huiatt,J.L., Kerrigan,J.E., Olson, F.A.,Potter, G.L.**, Cyanide From Min. Processing, Proc.of Workshop, Nat.Sci.Foundation, USBM and Industry, Feb.2-3, Salt Lake City, USA..
- [39] **Udupa, A.R., Kamatra, S.K., Prasad, M.S.**, Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review, V:7, pp:115-35, 1990.
- [40] **Prasad, M.S., Mensak-Binay, R., Pizarro, R.S.**, Modern Trends in Gold Processing-Overview, Min.Engn., V:4, No:12, pp:1257-77, 1991.
- [41] **Harper,R., Zyl D.van., Kiel, J.**, Overview of Heap Leaching Technology, In Introduction to Evaluation, Design And Opreation of Precious Metal Heap Leaching Project, Ed: D. van Zyl et al., 3-22, 1988.
- [42] Kütahya Gümüşköy Gümüş Cevherlerinden Gümüşün Daha Yüksek Verimle Kazanılma Olanaklarının Araştırılması., İ.T.Ü. , Araştırma Fonu Projesi.,Yayınlanmamış Rapor., 1992
- [43] **Goode, J.R.**, Refractory Gold Ore Processing, pp:291-317, EPD Congress, 1993.

- [44] **Kontopoulos, A., Stefanakis, M.,** Process Options For Refractory Sulfide Gold Ores: Technical, Environmental And Economic Aspects. pp:393-412, EPD Congress, 1990.
- [45] **Liddell, K.S.,** Machines For Fine Milling to Improve The Recovery of Gold From Calcines And Pyrite, Gold 100, V:2, pp:405-17, Extractive Metall. of Gold, S.Afr.Inst.of Mining And Metall., Johannesburg, 1986.
- [46] **Pietsch, H.B., Türke, W.M., Rathje, G.H.,** Research of Pressure Leaching of Ores Containing Precious Metals, Ertzmetall. V:36, pp:261-65, 1983.
- [47] **Burcle, I., Marchant, G., Meck, R.,** Arsenic Emissions And Control In Gold Roasting Operations, Environmental Int., V:6, pp:443-51, 1981.
- [48] **Jha, M.C., Kramer, M.J.,** Recovery of Gold From Arsenical Ores, Precious Metals: Mining, Extraction And Processing Ed: V.Kudryk, D.A.Corrigan, W.W.Liang, TMS-AIME, pp:337-65, Warrendale, PA, 1988.
- [49] **Arriagada, F.J., Assare, K.Ossea,** Gold Extraction From Refractory Ores: Roasting Behavior of Pyrite And Arsenopyrite, Precious Metals: Mining, Extraction And Processing Eds: V.Kudryk, D.A.Corrigan, W.W.Liang, TMS-AIME, pp:367-85, Warrendale, PA, 1988.
- [50] **Kontopoulos, A., Stefanakis, M.,** Process Selection For The Olimpias Refractory Gold Concentrate, Precious Metals 89, Ed: M.C.Jha, S.D. Hill, TMS, pp:179-209, Warrendale, PA, 1988.
- [51] **Weir, D.R., Berezowsky, R.M.G.S.,** Refractory Gold, The Role of Pressure Oxidation, Gold 100, V:2, pp:275-85, Extractive Metall. of Gold, S.Afr.Inst.of Mining And Metall., Johannesburg, 1986.
- [52] **Turney, J.R., Smith R.J., Janhuen Jr., W.J.,** The Application of Acid Pressure Oxidation to The McLaughlin Refractory Ore, Precious Metals 89, Ed: M.C.Jha, S.D. Hill, TMS, pp:25-45, Warrendale, PA, 1988.
- [53] **Carvalho, T.M., Hainess, A.K., Da Silva, E.J., Doyle, B.N.,** Start-up of The Sherritt Pressure Oxidation Process At Sao Bento, Randol Perth Int.Gold Conf., pp:152-156, Colorado, 1988.

- [54] **Mason, P.G., Nanna, R.F.**, A New Beginning For The Getchell Mine, Precious Metals 89, Ed: M.C.Jha, S.D. Hill, TMS, pp:3-12, Warrendale, PA, 1988.
- [55] **Raudsepp, R., Peters, E., Beattie, M.J.V.**, Process For Recovering Gold And Silver From Refractory Ores, US.Pat. 4647307, March ,1987.
- [56] Feasibility is Completed For Cimola Gold Project In B.C., E And M.J., pp:108-109, Nov, 1987.
- [57] **Van Weert, G., Fair, K.J., Aprahamian, V.H.**, Design And Operating Results of The Nitrox Process, 2nd Int.Gold Conf., Nov 7-9, Vancouver, B.C., 1988.
- [58] **Lakshmanan, V.I., Bosch, D.W., Childs, A.M.**, Treatment of Refractory Gold Ores, 14th Annual Hydrometallurgical Meeting, CIM, Timmins, Ont., Oct 1984.
- [59] **Attia, Y.A., Lilchfield, J.H., Vaaler, L. E.**, Biotachnology in The Processing of Gold Ores and Concentrates, 1st I.S.I. M.R., Reno, Nevada, 1984.
- [60] **Bruynesteyn, A.**, Bioleaching of Refractory Gold- Silver Ores and Concentrates, 14th C.I.M. Annual Meeting., Timmins, Ontario, Oct.,1984
- [61] **Plaksin, I.N., Kozhukhova, M.**, Dissolution of Gold And Silver in Solutions of Thiourea, Compt.Rend.Acad.Sci. USSR, V:31,pp:671-74, 1941.
- [62] **Hisshion, R. J., Waller,C.G.**, Recovering Gold With Thiourea, Mining Magazine, p: 237 - 242, Sept. 1984.
- [63] **Schulze, R.G.**, Journal of Mining, pp:62-65, June 1984.
- [64] Kerney Chemicals, Reagent Prices Catalog, 1994, USA.
- [65] **Hiskey, J.B., Atluri, M.P.**, Dissolution Chemistry of Gold And Silver in Different Lixiviants, Min.Process. and Extractive Metall.Review, V:4, pp:95-134, 1988.
- [66] **Nicol, M.J., Schalch, E.**, An Electrochemical And Kinetic Investigation of The Behavior of Gold in Chloride Solutions. II.The Anodic Dissolution of Gold.Report No:1844, Nat.Inst.for Metall. 1976, Johannesburg, S.Africa.

- [67] **Guay, W.J.**, How Carlin Treats Gold Ores By Double Oxidation, *World Mining*, 33-3, p:47-49, 1980.
- [68] **Dadgar, A., Shin, C.C., Galey, M.D., Sargent, R.H.**, Extraction of Gold And Silver From Refractory Concentrates: Cyanide vs Bromine Process, The 12th IPMI Annual Meeting, Boston, MA, June, 1988
- [69] **Dadgar, A.**, Extraction And Recovery of Gold From Concentrates By Bromine Processes, *Precious Metals* 89, p:227-40, Proceedings of TMS-AIME Meeting, 1988.
- [70] **Mc Grew, K.J., Murphy, J.W.**, Iodine Leach For The Dissolution of Gold U.S Patent # 4,557,759, 1985.
- [71] **Barbosa, O., Monhemius, A.J.**, *Precious Metals* 89, Ed: M.C.Jha, S.D. Hill, TMS, Warrendale, PA, 1988.
- [72] **Tyvrin, N.G., Kakovski, I.A.**, Autoclave Processes in Non-ferrous Metallurgy, *Metallurgiya*, Moscow, p:221-22, 1969.
- [73] **Flett, D.S., Derry, R., Wilson, J.C.**, *Transaction Inst.Mining And Metallurgy*, No:92, p:216-23, 1983.
- [74] **Berezowsky, R.M.G.S., Sefton, V.B., Gormely, L.S.**, Recovery of Gold And Silver From Oxidation Leach residues By Ammoniacal Thioslfate Leaching, 108th Ann.Meeting-AIME, 1979.
- [75] **Crowe, T.B.**, Effect of Oxygen Upon The Precipitation of Metals From Cyanide Solutions, *Bull.Am.Inst.Mining Engn.*, pp:1279-82, 1918.
- [76] **Zadra, J.B.**, A Process For The Recovery of Gold From Activated Carbon By Leaching And Electrolysis, U.S Bureau of Mines, RI-4672, 1950.
- [77] **Fleming, C.A.**, Recent Developments in Carbon-In-Pulp Technology in S.Africa. *Hydrometallurgy, Research, Development And Plant Practice*, Eds: K.Ossea-Assare, J.D.Miller, AIME, pp:839-57, New York, 1982.
- [78] **Fleming, C.A.**, Novel Process For Refractory of Gold Cyanide From Strong.base Resins., *Extraction Metallurgy* 85, pp:757-87, London, I.M.M., 1985.
- [79] **Fisher, J., Weimer, D.A.**, *Precious Metals Plating.*, Teddington, R.Draper Ltd., 1964.

- [80] Groenewald, T., *Hydrometallurgy*, No:1, pp:277-90, 1976.
- [81] Chen, C.K., Lung, T.N., Wan, C.C., *Hydrometallurgy*, No:5, pp:207-12, 1980.
- [82] Gabra, G., A Kinetic Study of The leaching of Gold From Pyrite Concentrate Using Acidified Thiourea, *Precious Metals: Mining, Extraction And Processing*, Ed: V.Kudryk, D.A.Corrigan, W.W.Lians, TMS-AIME, pp:145-73, New York, 1984.
- [83] Fang, Z., Muhammed, M., *Mineral processing And Extractive Metall. Review*, V:11, pp:39-60, 1992.
- [84] Huyhua, J.C., Gündiler, İ.H., Kinetics of Leaching Gold And Silver in Acidic Thiourea Solution. *Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics*. Eds: R.G.Bautista, R.J.Wesely, G.W.Warren, SME-AIME pp:247-64, New Orleans, Louisiana, March 1986.
- [85] Bilston, D.W., LaBrooy, S.R., Woodcock, J.T., *Symp.Ser-Australas Inst. Min.Metall.*, No:36, pp:51-60, 1984.
- [86] Pyper, R.A., Hendrix, J.L., *Gold And Silver Leaching, Recovery And Economics*, Eds: W.J.Schlitt, W.C.Larson, J.B.Hiskey, SME-AIME, pp:75-80, New York, 1984.
- [87] Hiskey, J.B., *Minerals And Metallurgical Processing* No:1-3, pp:173-78, 1984.
- [88] Deschenes, G., Ghali, E., *Hydrometallurgy*, No:20, pp:179-202, 1988.
- [89] Bodson, F.J.J., *Metal Recovery From Sulfur Containing Material*, French Patent, FR 2,476,137. August 1981.
- [90] Wen, C.D., *Proceedings XIV Int.Mineral Processing Congress*, Oct.17-23, Toronto, Canada, 1982.
- [91] Zegarra, C.R., Huyhua, J.C., Gündiler, İ.H., *SME Annual Meeting*, paper No:88-174, Phoenix, Arizona, 1988.
- [92] Lodeishchikov, V., Palchenkov, A., Bryantseva, H., *Nach.Tr.Irk.Gos. N.I.I.R.M.*, No:19, pp:72-84, 1968.
- [93] Moussoulos, L., Potamianos, N., Kontopoulos, A., *Precious Metals: Mining, Extraction And Processing*, Eds:V.Kudryk, D.A.Corrigan, W.W.Liang, TMS-AIME, pp:367-85, Warrendale, PA, 1988

- [94] Sandberg, R.G., Huiatt, J.L., Journal of Mines, No:38, pp:18-22, 1986.
- [95] Yen, W.T., Wyslouzil, D.M., 17th Canadian Mineral Processing Operators Conference, Jan.22-24, Ottawa, Canada, 1985.
- [96] Açma, E., Bor, F.Y., Wuth, W., Gümüşköy Pasa Cevherinden Tiyoüre İle Gümüş Liçinin Kinetiği, Doğa, Turkish Journal of Engn.And Environmental Sci., TÜBİTAK, 16, s:95-99, 1992.
- [97] Preisler, P.W., Berger, L., Journal of Am.Chem.Soc., No:69, pp:322-25, 1947.
- [98] Raudsepp, R., Allgood, R., Proceedings of The Int.Symp. on Gold Metall. Eds: R.S.Salter, D.M.Wyslouzil, G.M.McDonald, 26th. Ann.Conf.Metall., August 23-26, Winnipeg, Canada, 1987.
- [99] Gupta, P.C., Zeitschrift fur Analytische Chemie, 196, pp:412-29, 1963.
- [100] Michaelis, H.V., E and MJ, V: 188-6, pp:50-55, 1987.
- [101] Bard, J.A., Parsous, R., Jordan, J.; Aqueous Solution, Chap:11, Int. Union of Pure And Applied Chemistry, 1985.
- [102] Zhu, T.; Hydrometallurgy, No:28, pp:381-97, 1992.
- [103] Groenewald, T., Journal of The S.African Inst.of Mining And Metallurgy, pp:217-23, June 1977.
- [104] Deschenes, G., Canadian Inst.of Mining And Metall.(CIM), V.79, No:895, pp:76-83, Nov.1986.
- [105] Deschenes, G., Bernard, D., Prud Homme, P.J.H., Lafort, D., Minerals Engineering, V: 7, No: 4, pp: 435-48, Elsevier Sci.Ltd. 1994.
- [106] Küre Bakırlı Pirit İşletmesi Müessesesi Bakır Yatağının Jeostatistik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, Flotasyon Tesisi Bakır Konsantresi ve Tenörün Yükseltilmesi ve Kolon Flotasyonu Uygulaması, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Y.B.Y.K. Uyg-Ar Proje Raporu (Yayınlanmamış), Haziran, 1994.
- [107] Dupuis, C., Ghali, E., Thiourea Stability During Gold Leaching From Chalcopyrite Concentrate, Dept.of Mining And Metallurgy, Laval University, Quebec, Canada GIK 7P4.

ÖZGEÇMİŞ

1956 yılında Sivas'da doğan A.Ekrem YÜCE, orta öğrenimini Sivas' da tamamlayıp 1978 yılında İ.T.Ü Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümüne girmiştir. Mezun olduktan sonra 1984 yılında Maden Mühendisliği Bölümü Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır. 1984 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Bölümünden Yüksek Mühendislik diplomasını tamamlayarak Yüksek Mühendis ünvanını alan A.Ekrem YÜCE doktora eğitimine başlamıştır. 1983,1986,1989 ve 1991 yıllarında Almanya'da olmak üzere Avrupa'nın değişik ülkelerinde çeşitli cevher ve kömür hazırlama tesislerine inceleme gezileri yapmış,1989 yılında bir ay süreyle Almanya Bochum ve Saarbrücken'de mesleki incelemelerde bulunmuştur. 1992-1994 yılları arasında iki yıl süreyle " Altın-Gümüş cevherlerinin Liçi" konulu Doktora Tezi kapsamında ABD, Nevada Üniversitesi,Kimya ve Metalurji Fakültesi'nden Prof.Dr.James L.HENDRIX'in danışmanlığı altında laboratuvar çalışmalarını tamamlamıştır. Nevada Üniversitesi'nde kaldığı sürede üniversite bünyesinde faaliyet gösteren Türk Kültür Klübü'nün 1992-93 döneminde başkan yardımcılığı,ve 1993-94 döneminde ise başkanlık görevini sürdürmüştür. Evli ve iki çocuk babası olan A.Ekrem YÜCE'nin 10'u yabancı dilde, 16 yayını bulunmaktadır.