

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

“Amalgamlama atıklarından cıva uzaklaştırma ve altın kazanım yöntemlerinin araştırılması” isimli bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Öncelikle Karadeniz Teknik Üniversitesi’nde bu doktora programını yürütme fırsatı verdiği için Türkiye Bursları’na şükranlarımı sunarım. Bu çalışma; FDK-2020-8996 nolu “Amalgamlama Atıklarından Cıva Uzaklaştırma ve Altın Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması” adı ile Karadeniz Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi Lisansüstü Tez Projesi Doktora (BAP06) desteği ile yapılmış olup elde edilen sonuçlar kapsamında ulusal TR 2020 20590 B ve uluslararası WO2022132061A1 nolu patentlerin tescili alınmıştır.

Tezimin her aşamasında bana sürekli yol gösteren ve destek veren, her konuda bilgisini paylaşmaktan çekinmeyen, kendisi yoğun programına rağmen bu çalışmaya danışmanlık yapmayı kabul eden, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim ALP'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmalarım için daha iyi bir danışmanım olamazdı. Burada kendisine minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Doktora tezimin izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Celal DURAN ve Doç. Dr. Tuğba TÜRK'e bu çalışmanın tamamlanmasındaki görüş, önerileri ve katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tez önerisi aşamasından tezin son yazımına kadar bilgi ve tecrübelerini her zaman benimle paylaştığı için Dr. Sadiye KANTARCI'ya teşekkür ederim. Tüm laboratuvar çalışmalarında ve özellikle AAS ve FIAS analizlerindeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Taha BOYRAZ’a teşekkür ederim. Yardımları, bilgilendirici yorumları ve teşvikleri için Dr. Fırat AHLATÇI, Dr. Yacine BOULAMA, Arş. Gör. Elif YILMAZ, Abdulbagi Hassan MOHAMMED ve Oumar YOUSSEF'a teşekkür ederim. Ayrıca eğitimime doğrudan veya dolaylı olarak katkıda bulunan bölüm hocalarıma öğrettikleri tüm bilgiler için derin şükranlarımı sunarım.

Son olarak bu tez, hayatım boyunca beni her zaman destekleyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime ithaf edilmiştir.

Abdou Azizi YOUSSEF

Trabzon 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Amalgamlama Atıklarından Cıva Uzaklaştırma Ve Altın Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İbrahim ALP’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 03/04/2023

Abdou Azizi YOUNGAM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Kapsam.....	1
1.3. Hedefler ve Kapsam	5
1.4. Yeni Bilimsel Katkıları ve Uygulamalar.....	6
1.5. Tez Yapısı.....	7
2. ALTIN CEVHERLERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ	8
2.1. Cıva ve Önemi.....	8
2.1.1. Cıva Minerali.....	8
2.1.2. Cıvanın Ana Kaynakları.....	10
2.1.3. Cıvanın Toksikitesi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	11
2.2. Altın ve Kazanım Yöntemleri	14
2.2.1. Altın Minerali	14
2.2.2. Cıva ile Amalgamlama.....	17
2.2.3. Afrika’da Altın Madenciliği.....	19
2.2.4. Sudan’da Altın Madenciliği	20
2.2.5. Siyanürleme Prosesi	24
2.2.6. Amalgamlama Atıklarından Siyanür ile İşlenmesi	25
2.2.7. Cıvanın Siyanürleme Prosesi Üzerine Etkileri.....	27
2.2.8. Siyanür Kullanımının Yasaklanmış Olması	28
2.3. Altının Liçi İçin Siyanüre Alternatif Çözümler	28
2.3.1. Tiyosülfat.....	29

2.3.2.	Tiyoüre (veya tiyokarbamid).....	29
2.3.3.	Halidler.....	30
2.3.4.	Kral Suyu.....	30
2.3.5.	Tiyosiyanat	30
2.3.6.	Amino Asitlerin Altın Liçinde Kullanımı	30
3.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	37
3.1.	Materyal.....	37
3.1.1.	Örnek Hazırlama	37
3.1.2.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.....	39
3.1.3.	Kullanılan Cihazlar.....	40
3.2.	Yöntem	41
3.2.1.	Mineralojik Analiz	41
3.2.2.	Kimyasal Analiz	42
3.2.3.	Ağır Ortam Ayırma Analizi	42
3.3.	Liç Deneyleri.....	43
3.3.1.	Siyanür Liç Deneyleri	43
3.3.2.	Glisin Liç Deneyleri	45
3.3.3.	Glisin Titrasyonu	47
3.3.4.	Siyanür Tayini	48
3.3.5.	Permanganat Analizi	49
3.3.6.	Katı Çözüldürme	50
3.3.7.	Deneysel Tasarım	51
3.3.8.	Karbon Adsorpsiyonu ve Depsorsiyonu.....	53
3.3.9.	Reçine Adsorpsiyonu	54
3.4.	Cıva Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri.....	55
3.4.1.	Soğuk Buhar Tekniği ile Hg Analizi	55
3.4.2.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile Metal Analizi	58
3.4.3.	Eh veya Oksidasyon-İndirgeme Potansiyelini (ORP) Belirleme Yöntemi	59
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	61
4.1.	Sudan Amalgam Atığının Mineralojik Özellikleri.....	61
4.2.	Gravite Zenginleştirmesi	73
4.3.	Atığının Siyanürleme Sonuçları	78
4.4.	Sudan Amalgam Atığının Glisinleme Testleri Sonuçları.....	81

4.4.1.	Ön Çalışmalar.....	82
4.4.2.	Oksijenli Glisin Liç Deneyleri	84
4.4.3.	Hidrojen Peroksit Çözeltisi ile Liç Testi (Gly-H ₂ O ₂).....	95
4.4.4.	Permanganat Çözeltisi (Gly-KMnO ₄ liçi) ile Liç Testleri.....	97
4.4.5.	Glisin Permanganat Liçinin Deneysel Tasarımı.....	107
4.4.6.	Glisin-permanganat Çözeltisinde Altın, Gümüş ve Bakır Liçi	111
4.5.	Aktif Karbon ile Altın ve Cıva Adsorpsiyonu ve Sıyırılması	120
4.6.	Reçine ile Altın ve Cıva Adsorpsiyonu	122
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	124
6.	KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

AMALGAMLAMA ATIKLARINDAN CIVA UZAKLAŞTIRMA VE ALTIN KAZANIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Abdou Azizi YOUPOUNGAM

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim ALP
2023, 144 sayfa

Dünyada tüketilen altının önemli bir miktarı amalgamlama ile üretilmiş ve halen üretilmeye devam etmektedir. Verimsiz amalgamlama prosesinin atıklarında bulunan yüksek altın içeriklerinin kazanılması ve çevresel açıdan zararlı olan cıvanın giderilmesi önemli bir ihtiyaçtır. Bu amaçla siyanürleme yönteminin kullanılması ise farklı problemlere neden olması nedeniyle yasaklanmıştır. Çalışmanın amacı amalgamlama atıklarından cıva ve altının birlikte kazanımına imkan verecek siyanüre alternatif yeni bir çözündürme prosesi geliştirmektir.

Çalışma kapsamında, bir amalgamlama atığının karakterizasyonu yapılmış ve gravite ile kazanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra siyanürleme ve organik reaktiflerle altın ve cıvanın kazanılabilirliği karşılaştırmalı olarak araştırılarak organik reaktifle çözünmenin kimyasal süreçleri açıklanmıştır. %90'dan fazla Kuvars'tan oluşan atıkta altın; 4,5 g/t tenörüyle amalgam yapısında ve serbest veya kuvars içerisinde kapanımlar şeklinde elektrik olarak bulunmaktadır. Cıva çeşitli metallerle amalgam şeklinde 80 g/t tenöründedir. İnce tane boyutlarında her iki metalin bulunma oranı artmakta ise de gravite ile kazanımda en iyi sonuç 74-38 mikron aralığında %70 Altın kazanımı ile gözlenmektedir. Siyanürlemede altın ve cıva sırasıyla %90 ve %50 verimlerle kazanılabilmektedir. Glisin liçi deneylerinde ortamın sıcaklığı ve pH'sının, reaktif konsantrasyonunun, oksitleyici reaktif türü ve miktarının etkin parametreler olduğu görülmüştür. Glisin liçinde siyanürleme ile benzer çalışma koşullarında (pH: 10-11, Sıcaklık: 20-25 °C) ve yakın reaktif konsantrasyonlarında (Glisin: 2 g/L, KMnO₄: 2 g/L) daha kısa sürelerde (6-8 saat) benzer altın (>90) ve daha yüksek cıva (>90) kazanımlarına ulaşılmıştır. Liç sonrası kazanım işlemlerinde de benzer sonuçlara ulaşılmış olup ön sıyırma ile cıvanın selektif olarak uzaklaştırılabileceği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar glisin liçi ile amalgamlama atıklarından altın ve cıvanın yüksek verimlerle kazanılabileceğini ve siyanürlemeye önemli bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Amalgamlama atıkları, Cıva uzaklaştırma, Altın kazanımı, Siyanür, Glisin, Liç.

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF MERCURY REMOVAL AND GOLD RECOVERY METHODS FROM AMALGAMING WASTES

Abdou Azizi YUPOUNGAM

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ALP
2023, 144 Pages

A significant amount of world gold production was produced by amalgamation and still continues to be produced. It is an important need to recover the high gold content in the wastes of the inefficient amalgamation process and to remove the environmentally harmful mercury. The use of the cyanidation for this purpose is prohibited because it causes different problems. The aim of the study is to develop a new dissolution process, which will allow the combined recovery of mercury and gold from amalgamation wastes. The characterization results showed that these tailings are consisted of more than 90% quartz and contained with a 4,5 and 80 g/t gold and mercury, respectively. The gravity recoverability tests were carried out, and the best gold recovery result observed was 70%. Gold and mercury recoverability with cyanidation and organic reagents was investigated comparatively, and the chemical processes of dissolution with organic reagents were explained. In glycination, it was observed that the temperature and pH of leach, reagent concentration, oxidizing type and amount were effective parameters. Similar to cyanidation, glycine leaching under similar conditions (pH: 10-11 at 20-25°C) and shorter times (6-8 h) at close reagent concentrations (Glycine: 2 g/L, KMnO₄: 2 g/L), gold (>90%) and higher mercury (>90%) gains were reached. Similar results were obtained in post-leaching recovery processes. It was determined that mercury could be selectively removed by pre-stripping. Studies show that Au and Hg can be recovered from amalgamation tailings by glycine leaching with high yields and can be an important alternative to cyanidation.

Key Words: Amalgamation tailing, Mercury removal, Gold recovery, Cyanide, Glycine, Leaching.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Küresel altın üretimi, amalgamlama yöntemi ile tahmini altın üretimi ve amalgamlama ile altın üretiminden kaynaklanan tahmini cıva emisyonları (UNEP, 2012, 2013; Seccatore vd., 2014).	3
Şekil 1.2. Amalgamlama atıklarının çevresel etkisinin boyutu (Esdaile ve Chalker, 2018).	4
Şekil 2.1. Zinober minerali (HgS) (URL-4, 2021)	10
Şekil 2.2. Çevredeki ana cıva kaynakları (URL-5, 2019)	11
Şekil 2.3. Ortamdaki cıva türlerinin biyojeokimyasal döngüsü (URL-6, 2020 değiştirilmiş).....	12
Şekil 2.4. Cıva zehirlemesine bağlı olarak görülen belirtiler (URL-7, 2015)	13
Şekil 2.5. Surinam'dan amalgamlanmamış alüvyon altın (Hylander vd., 2007).....	18
Şekil 2.6. Surinam'da kullanılan bir Cleangoldm savağından (sluice) elde edilen amalgamlanmış altın ve serbest cıva (Hylander vd., 2007).....	18
Şekil 2.7. Arap-Nubian Kalkanı'ndaki bilinen başlıca altın madenlerinden ve yataklarından bazılarını gösteren harita (Bell, 2016)	20
Şekil 2.8. Sudan mineral potansiyeli (URL-8; Kantarcı, 2020)	21
Şekil 2.9. Sudan'da gözlenen altın oluşumlarının konum haritası (Onour, 2018; Elsamani vd., 2001).....	22
Şekil 2.10. Sudan'ın altın sektöründe kaçakçılık sorunu ve üretim kalitesinin düşüklüğü (URL-9, 2020)	24
Şekil 3.1. Numune bölücü	38
Şekil 3.2. Otomatik döner koni numune bölücü (Haver RPT)	38
Şekil 3.3. Siyanür liç deney düzenegi ve akım seması (Celep, 2011).....	44
Şekil 3.4. Glisin liç testinde kullanılan deneysel kurulum	46
Şekil 3.5. 279,83 nm dalga boyunda Manganez'den AAS'ye kalibrasyon hattı	50
Şekil 3.6. FIAS-100 (Perkin Elmer) soğuk buhar tekniği ile Hg analizi (Kantarcı 2020)	56
Şekil 3.7. FIAS 100'de Hg için kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayıları (Kantarcı, 2020).....	57
Şekil 4.1. Tane boyutuna göre elde edilen malzeme miktarları	63
Şekil 4.2. Tane boyutuna göre elde edilen toplam malzeme miktarı	64
Şekil 4.3. Lazer kırınım yöntemi ile elde edilen tane boyut dağılımı	64
Şekil 4.4. Tane boyut fraksiyonlarına göre altın ve cıva tenörlerinin değişimi.....	65
Şekil 4.5. Tane boyut fraksiyonlarına göre altın ve cıva içeriklerinin değişimi.....	67

Şekil 4.6.Sudan örneğinin X-ışını difraktogramları	68
Şekil 4.7. Sudan amalgam atıklarından elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri ve 72, 73, 74, 75, 76; 77; 78; 79; 80 numaralı noktaların enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektrometresi ile analizi (Au: altın; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür; ZrSiO ₄ : zircon; BaSO ₄ : baryum sülfat; FeS: pirit; Fe ₂ O ₃ : Demir oksit)	69
Şekil 4.8. Sudan amalgam atıklarından elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri ve 43, 44, 60, 83, 85 spektrumları noktaların enerji dağılımlı x-ışını ile analizi (Au: altın; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür)	69
Şekil 4.9.Enerji dağılımlı x-ışını (EDX) spektrometresi analiz sonuçları a) Saf altın b) Elektrum Au-Ag c) Amalgam Au-Hg-Ag d) Amalgam CuS-Hg e) Cıva sülfür (Au: altın; Ag: gümüş; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür).....	70
Şekil 4.10. Sudan örneğinin Stereoskop mikroskoplu ince kesitlerinin görüntüleri (Qz: Kuvars; Fe-Ti: Fe-Ti oksitler; Ag: Amalgam)	71
Şekil 4.11. Sudan örneğinin polarize mikroskoplu parlak kesitlerinin görüntüleri (Au: altın; Qz: Kuvars)	72
Şekil 4.12.Ağır ortamda her tane boyutu fraksiyonu, tüvenan ve toplam cevher için besleme ve atıktaki (yüzen ürün) altın tenörü (gr/ton)	75
Şekil 4.13. Ağır ortam ayırımında her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantreler	76
Şekil 4.14. Ağır ortam ayırımında her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantrelerin Au tenörü (gr/ton).....	77
Şekil 4.15.Ağır ortam ayırmada tüvenan, toplam cevher ve her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen Au Geri Kazanımı (%)	77
Şekil 4.16. Sudan amalgamlama atığının siyanür liçi esnasında metal çözünme verimi (1,5 g/L NaCN; 22 °C pH=11; 1,5 L/dk O ₂ ; Katı oranı: %30; 450 dev/dk).....	79
Şekil 4.17.Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au, Ag,Cu ve Hg kazanımı (1,5 g/L NaCN; 23 °C pH=11; 1,5 L/dk O ₂ ; Katı oranı: %30; 450 dev/dk).....	80
Şekil 4.18.Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au kazanımı (1,5 g/L NaCN; 23 °C, pH=11; 1,5 L/dk O ₂ ; Katı oranı: %30; 450 dev/dk)	81
Şekil 4.19.Amalgamlama atıklarından Glisin liçi Au ve Hg kazanımı (1 M Glisin; 60°C; pH: 12; hava: 2 L/dk; Katı oranı: %20; 600 dev/dk).....	82
Şekil 4.20. Sıcaklık, pH, karıştırma hızı, ve oksijenin glisin liçi üzerine etkileri (g/L)	83
Şekil 4.21.Glisin konsantrasyonunun altın çözünmesi üzerindeki etkisi (T = 60°C; hava: 2 L/dk; pH: 12; katı oranı: %20; 600 dev/dk -80 mV < Eh < -40 mV).....	85
Şekil 4.22.Glisin konsantrasyonunun cıva çözünmesine etkisi (T = 60°C; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; -80 mV < Eh < -40 mV).....	86
Şekil 4.23. Arrhenius Denklemine göre, sıcaklığın altının çözünme hızına etkisi.....	87
Şekil 4.24. Sıcaklığın altın çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; - 80mV < Eh < -48 mV).	88

Şekil 4.25. Sıcaklığın cıva çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; $-80\text{mV} < \text{Eh} < -48\text{ mV}$).	88
Şekil 4.26. pH'ın altın çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; $-80\text{mV} < \text{Eh} < -20\text{ mV}$).	89
Şekil 4.27. pH'ın (12,5) altın çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $\text{Eh} < -101\text{ mV}$).	90
Şekil 4.28. pH'ın (12,5) altın çözünmesine etkisi: sürekli ve kesikli liç sistemleri eklemistir (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $\text{Eh} < -101\text{ mV}$).	90
Şekil 4.29. Oksijenli bir glisin çözeltinde pH ve Eh'nin bir fonksiyonu olarak Au verimi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk).	91
Şekil 4.30. pH'ın cıva çözünmesine etkisi (1 M glisin; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; $-80\text{mV} < \text{Eh} < -20\text{ mV}$).	93
Şekil 4.31. pH'ın (12,5) cıva çözünmesine etkisi ("sürekli liç sistemi"; Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $\text{Eh} < -101\text{ mV}$).	94
Şekil 4.32. pH'ın cıva çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $\text{Eh} < -101\text{ mV}$).	94
Şekil 4.33. Alkali glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde altın kazanımı (1 M glisin; pH: 12; H_2O_2 : %1; T: 60°C; 450 dev/dk).	96
Şekil 4.34. Alkali glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde cıva kazanımı (1 M glisin; pH: 12; H_2O_2 : %1; T: 60°C; 450 dev/dk).	96
Şekil 4.35. Sıcaklığın altın kazanımına etkisi (2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-48\text{ mV} < \text{Eh} < -101\text{ mV}$).	98
Şekil 4.36. Sıcaklığın cıva kazanımına etkisi (2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101\text{ mV} < \text{Eh} < -48\text{ mV}$).	99
Şekil 4.37. Glisin ve permanganat konsantrasyonlarının ($\text{Gly}/\text{KMnO}_4=1/1$ veya $2/2$) Au kazanımına etkisi (T: 23°C; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101\text{ mV} < \text{Eh} < -48\text{ mV}$).	100
Şekil 4.38. Glisin ve permanganat konsantrasyonlarının cıva çözünmesine etkisi (T: 23°C; $\text{Gly}/\text{KMnO}_4 = 1/1$ pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101\text{ mV} < \text{Eh} < -48\text{ mV}$).	101
Şekil 4.39. pH'ın altın kazanımına etkisi (glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101\text{ mV} < \text{Eh} < -20\text{ mV}$).	102
Şekil 4.40. pH'ın cıva kazanımına etkisi (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101\text{ mV} < \text{Eh} < -20\text{ mV}$).	103
Şekil 4.41. Permanganat konsantrasyonlarının ($\text{Gly}/\text{KMnO}_4 = 1/1$ veya $2/2$) Au ve Hg'in kazanımına etkisi (Glisin: 1-2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-48\text{ mV} < \text{Eh} < -101\text{ mV}$).	104
Şekil 4.42. pH 10.5'te ve oda sıcaklığında glisin (1 g/L) ve cevher varlığında ve yokluğunda potasyum permanganatın tüketimi.	105

Şekil 4.43. pH 10.5'te ve oda sıcaklığında permanganat varlığında (1 ve 2 g/L) ve yokluğunda, birde cevher varlığında ve yokluğunda glisin tüketimi	106
Şekil 4.44. Glisin ve KMnO_4 'ün üç liç süresi seviyesinde 24 saatlik liçten sonra Au kazanımına etkisinin tepki yüzey çizimleri: (a) düşük, (b) orta ve (c) yüksek....	109
Şekil 4.45. Glisin ve KMnO_4 'ün üç liç süresi seviyesinde 24 saatlik liçten sonra Hg kazanımına etkisinin tepki yüzey çizimleri: (e) düşük, (d) orta ve (f) yüksek. ...	110
Şekil 4.46. Amalgamlama atıklarından altın, gümüş, bakır ve cıvanın glisin-permanganat çözeltisiyle ekstraksiyonu (2 g/L Gly ve 2 g/L KMnO_4 ; %30 katı oranı, pH 10,50 ve 8 saat).....	112
Şekil 4.47. Glisin-oksijenli ve Glisin-Permanganat liçi ile Au kazanımı (1. Glisin-oksijenli (Glisin: 1 M; hava: 2 L/dk; pH: 12,5; 600 dev/dk - 80mV < Eh < -48 mV); 2.Glisin-Permanganat liçi (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)).	114
Şekil 4.48. Glisin-Oksijenli ve Glisin-Permanganat liçi ile Hg kazanımı (1. Glisin-Hava liçi (Glisin: 1 M; hava: 2 L/dk; pH: 12,5; 600 dev/dk - 80mV < Eh < -48 mV idi); 2.Glisin-Permanganat liçi (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)).	114
Şekil 4.49. Cevherden glisin ve siyanür ortamında altın kazanımı, Siyanür liçi (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk); Glisin- KMnO_4 (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)	116
Şekil 4.50. Glisin (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV) ve siyanür ortamında (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) cıva kazanımı,.....	117
Şekil 4.51. Cevherden NaCN- KMnO_4 (NaCN: 1,5 g/L; KMnO_4 : 2 g/L ; pH: 10,5; T: 23°C; 300 dev/dk), Gly- KMnO_4 (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk) ve NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) ortamında altın kazanımı	117
Şekil 4.52. Cevherden NaCN- KMnO_4 (NaCN: 1,5 g/L; KMnO_4 : 2 g/L ; pH: 10,5; T: 23°C; 300 dev/dk), Gly- KMnO_4 (Glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk) ve NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) ortamında cıva kazanımı	119
Şekil 4.53. Öğütmiş cevherden (+20 μm) glisin ve siyanür ortamında altın çözünmesi (1.Gly- KMnO_4 (glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk). 2.NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) .	120
Şekil 4.54. Liç çözeltisinden Aktif Karbon ile altın ve cıva adsorpsiyonu (Glisin çözeltisi: 50 mL; AC: 1 g/L; 135 dev/dk; T: 23°C; pH: 10,5; süre: 12 saat) ve Yüklü Karbondan Kral Suyu ile altın ve cıva desorpsiyonu (HCl/ HNO_3 :3/1; AC: 1 g/L)	121
Şekil 4.55.Liç çözeltisinden Reçine ile cıva adsorpsiyonu (Glisin çözeltisi: 50 mL; Reçine: 1 g/L; 135 dev/dk; T: 23°C; pH: 10,5; süre: 12 saat).....	123

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Cıvanın fiziksel özellikleri (Kozin ve Hansen, 2013)	8
Tablo 2.2. Altın mineralleri (Zhou ve Cabri, 2004).	14
Tablo 2.3. Altın cevherleri ve değerlendirme yöntemleri (KOBİ, 1985)	16
Tablo 2.4. Metal iyonlarının siyanür ile kompleksleri ve iyonlaşma sabitleri (Atak, 1990).	26
Tablo 2.5. Alkalın glisin peroksit sisteminin faydaları (Eksteen ve Oraby, 2015, Eksteen vd., 2017)	31
Tablo 2.6. Amino asit liçi üzerine yapılan çalışmalar	34
Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri	39
Tablo 3.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar	40
Tablo 3.3. Siyanür liç deney parametreleri.....	43
Tablo 3.4. Glisin liç deney parametreleri	46
Tablo 3.5.MBT parametrelerin değerlerini ve kod seviyelerini hesaplama yöntemi	52
Tablo 3.6.Parametrelerin kod seviyeleri ve hesaplanmış gerçek değerleri	52
Tablo 3.7. RSM Central Composite Design deney düzeni.....	53
Tablo 3.8. Gümüş, bakır ve cıvanın kimyasal analizinin kalite kontrolü (AQ200)	58
Tablo 3.9. Altın, gümüş, bakır ve cıvanın kimyasal analizinin kalite kontrolü (FA430).....	59
Tablo 3.10. Ag/AgCl referans elektrotunun yarım hücre potansiyeli (USGS NFM'den türetilmiştir, Tablo 6.5.2 (9/2005))	60
Tablo 4.1. Sudan amalgam cevherinin kimyasal analizi	61
Tablo 4.2. Sudan'dan amalgamlama atığının eleğinin analitik testler	62
Tablo 4.3. Sudan temsili örneğinin Elek-Metal analizi	65
Tablo 4.4. Ağır ortam ayırımında elde edilen sonuçlar	74
Tablo 4.5. Atıklardan siyanürleme ile metallerin ekstraksiyonu	78
Tablo 4.6. Liç testlerinde Au kazanma etkinliğini gösteren varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	107
Tablo 4.7. Liç testlerinde Hg kazanma etkinliğini gösteren varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	108

SEMBOLLER DİZİNİ

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
CCD	Central Composite Design (Merkezi Bileşik Tasarım)
CIL	Liç İçinde Karbon
CIP	Pulp İçinde Karbon
CV-AAS	Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CV-AFS	Soğuk Buhar Atomik Floresans Spektrometresi
E.A	Elek Altı
EDXS	Enerji Saçınımlı X-ışınları Spektrometresi
EPMA	Elektron Prob Mikro Analiz
E.Ü	Elek Üstü
FIAS 100	Akışa Enjeksiyonlu Atomik Spektrometri
FI-ICP-OES	Akış Enjeksiyonlu İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
ICP	İndüktif Eslesmiş Plazma
ICP-AES	İndüktif Eslesmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eslesmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
INSD	Ulusal İstatistik ve Demografi Enstitüsü
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti
MBT	Merkezi Bilesik Tasarım
MPS	Mining and Process Solutions
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
RSM	Response Surface Method (Cevap Yüzey Metodu)
SEM	Tarayıcı Elektron Mikroskobu
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırması
XRD	X-ışınları Difraksiyonu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

Formüller, Semboller ve Simgeler

Ag	Gümüş
AgS	Gümüş Sülfür
Au	Altın
Cu	Bakır
FeS	Demir Sülfür
FeS ₂	Pirit
HCl	Hidroklorik Asit
Hg	Cıva
HgS	Zinober
HNO ₃	Nitrik Asit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
KMnO ₂	Potasyum Permanganat
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaCN	Sodyum Siyanür
NaOH	Sodyum Hidroksit

Birimler

°C	Derece santigrat
dev	devir
dk	dakika
gr	gram
Kg	kilogram
L	litre
m ³	metreküp
mg	miligram
nm	nanometre
mL	mililitre
ppb	mikrogram/litre ya da miligram/ton
ppm	miligram/litre ya da gram/ton
t	ton
%	yüzde

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

1980'lerden beri artan altın talebi nedeniyle, altın madenciliği uygulaması dünyanın çeşitli bölgelerinde, özellikle de üretim yönteminin cıva amalgamlama tekniğine dayandığı Latin Amerika, Asya ve Afrika'da çoğalmıştır. Bu teknik, çevre kirliliğinin ana kaynaklarından biri olan cıva ile kirlenmiş önemli miktarda atık üretmiştir (Veiga ve Meech, 1995; De Andrade Lima, 1995; Queiroz vd., 1998). Bu atıklar aynı zamanda kazanımı karlı olabilecek önemli miktarda altın içermektedir (Velasquez-Lopez vd., 2011). Bu nedenle, bu amalgam atıklarından altını kazanabilecek ve çevreye zararlı cıvayı ortadan kaldıracabilecek bir süreç bulmak önemlidir. Hidrometalurji alanında, siyanür teknolojisi, verimliliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle dünya altın üretiminin %83'ünden fazlasından sorumlu olarak son yıllarda kullanılan en yaygın altın kazanma yöntemi haline gelmiştir (URL-1, 2017). Amalgam atıklarında bulunan cıva, siyanürleme sürecinde çözülmekle beraber, birçok çevresel, sağlık ve ekonomik kaygıyı da beraberinde getirmektedir (UNEP, 2011. Kantarcı, 2020). Bu nedenle bu atıkların işlenmesi için siyanüre alternatif yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir (Hilson ve Monhemius, 2006; Laitos, 2012; Aylmore, 2016). Ayrıca, bazı ülkelerde örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nde (1998'de Montana, 2001'de Wisconsin); 2002'de Almanya ve Kosta Rika'da ve 2007'de Arjantin'de (La Province de la Pampa), siyanür kullanımını bile yasaklamıştır (Miettinen vd., 2013). Bu nedenle, bu çalışmadaki ana sorular "Altın amalgamasyon atıklarından hem altın hem de cıva kazanımında yüksek liç verimliliği sağlayabilen, siyanür ile karşılaştırılabilir ve çevreye daha az zararlı alternatif liç reaktifleri geliştirilebilir mi?" ve "Siyanür içermeyen bu proses çözeltilerinden altın ve cıva metallerini seçici olarak geri kazanabilir miyiz?" olmuştur. Bu çalışmada, siyanürsüz altın kazanımının genel olarak geliştirilmesine katkı sağlamak için alternatif bir çözücü olan glisin kullanımı ile altın ve cıvanın liç yöntemleri incelenmiştir.

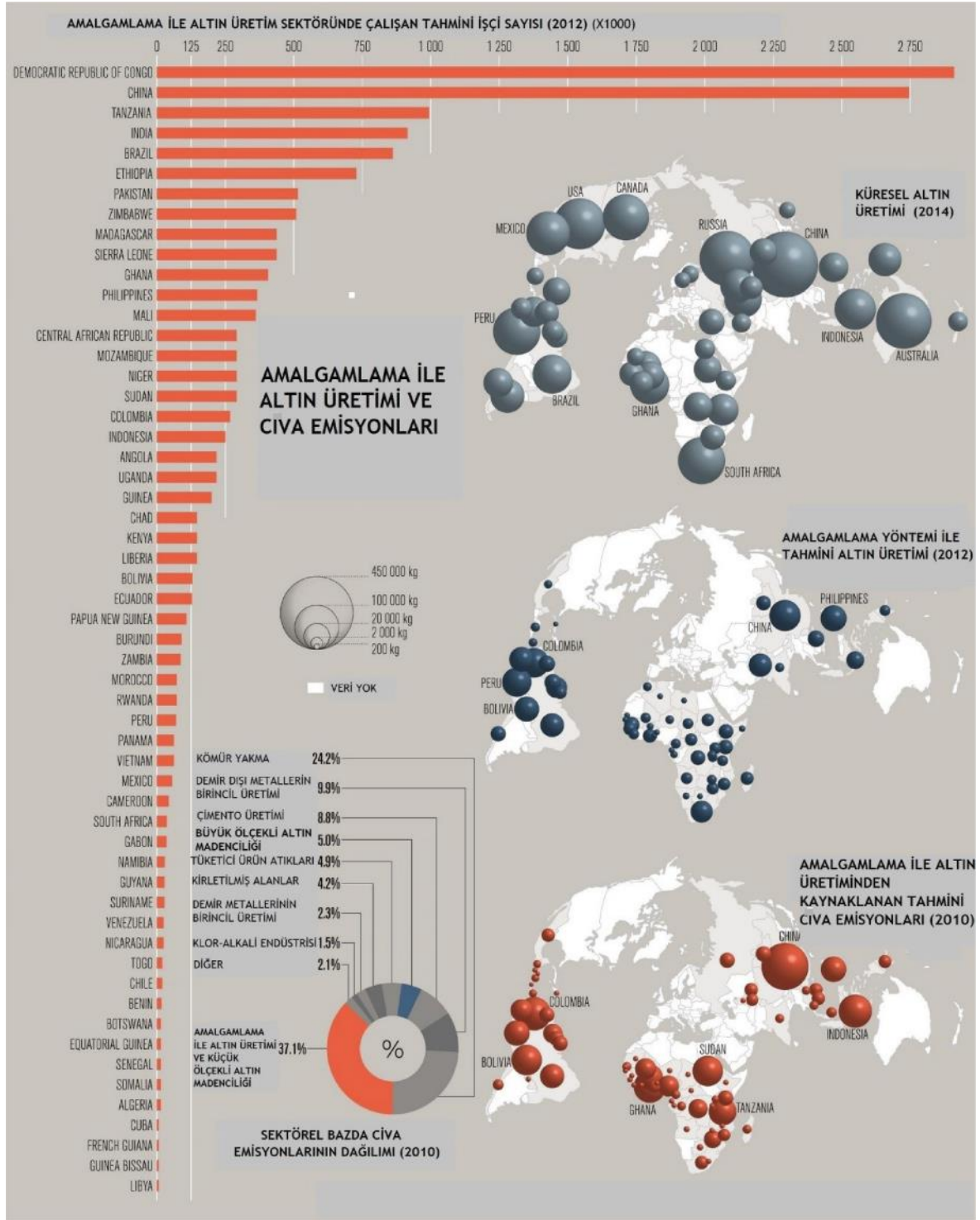
1.2. Kapsam

Altın (Au), Mısır'da bilinen ve uygulanan madencilik işlemleri sırasında yaklaşık beş bin yıl önce insanlar tarafından bakırdan sonra keşfedilen ikinci metaldir. O zamandan beri

altın madenciliği büyümeye devam etmektedir. 2020’de küresel olarak yaklaşık 50.000 ton altın yatağı olduğu bildirilmiştir (U.S. Geological Survey, 2020). 2019 yılında, altın için küresel talep 4300 ton civarında tahmin edilmiştir (World Gold Council, 2020). Altın değerli, nadir, dayanıklı, taşınması kolay ve daha küçük birimlere bölünür bir metaldir. Paslanmaz, parlak ve dövülebilirdir ve mücevher üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Rezerv ve döviz para birimi olarak da kullanılmakta ve külçe şeklinde saklanmaktadır. Altın, elektrik iletkenliği nedeniyle elektronik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Akıllı telefon, bilgisayar ve televizyon gibi çoğu elektronik cihazlar az miktarda olsa altın içermektedir. Özellikle kimyasal olarak reaktif olmaması nedeniyle tıpta da kullanılmaktadır (Marsden ve House, 2006; URL-2, 2012).

Altına olan talebin artması altın madenciliği sektöründe önemli gelişmeler sağlamıştır, ancak bu faaliyetin kayda değer bir kısmı ilkel madencilik yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. İlkel madencilik yöntemleri ile yapılan altın üretiminin büyük bir çoğunluğu cıva ile amalgamlama tekniğine dayalı olarak yapılmaktadır. Cıva; belirli metallerle (altın ve gümüş) amalgam oluşturma yeteneği kullanılarak cevherlerden altın ve gümüşü konsantre etmek ve kazanmak için kullanılmaktadır (Oraby, 2009). Sömürge altındaki Güney ve Orta Amerika’da, gümüş rezervlerinin tükenmesi sorunu çözmek için, amalgamlama tekniği 20. yüzyılın başlarına kadar ve hatta son zamanlarda siyanürlemenin uygulanmasına kadar yaygın olarak kullanılmıştır (Valenzuela ve Fytas, 2002). Ne yazık ki, madenciler tarafından altın madenciliği için daha ucuz ve daha az verimli bir süreç olan bu cıva amalgamlama tekniği, tropik bölgelerdeki gelişmekte olan ülkelerde (Şekil 1.1) ekonomik ve sosyal nedenlerle yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir (Valenzuela ve Fytas, 2002; Oraby, 2009).

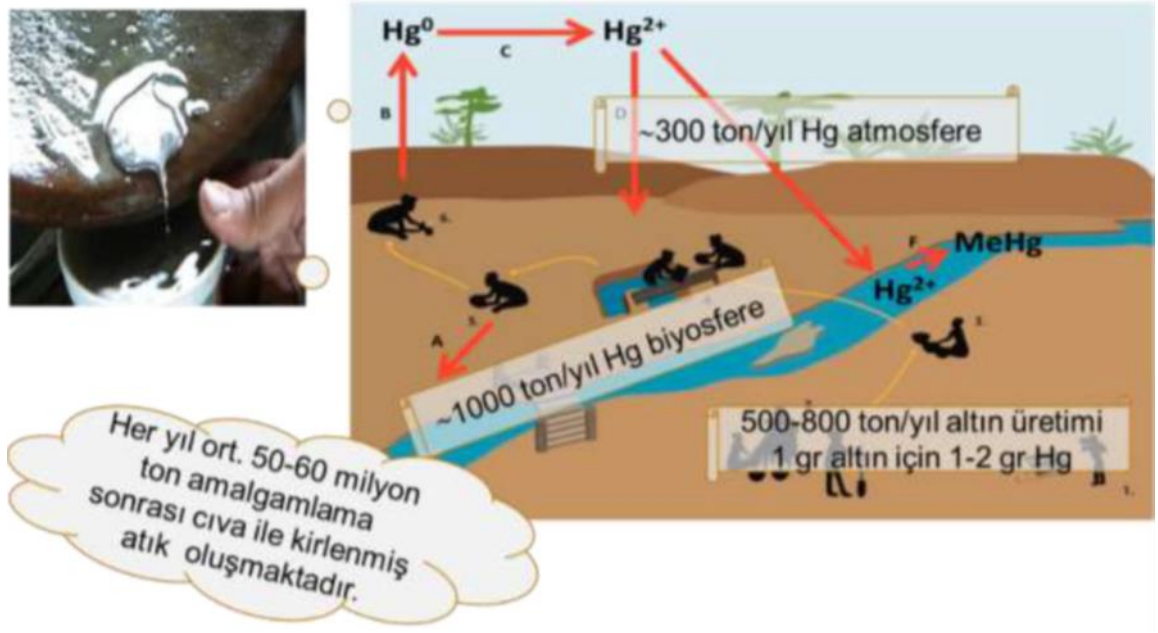
Ekonomik kriz ve altın fiyatlarındaki artış binlerce köylüyü madenci olmaya itmektedir (Lentz ve Erlmann, 1989; Grätz, 2003; Hilson ve Potter, 2005). Bu, cıva amalgamlama tekniğini kullanan ilkel altın madenciliğinin çoğalmasına yol açmaktadır. Dünya çapında 70’den fazla ülkede, yaklaşık 15 milyon işçi, altın madenciliği sürecinde cıva kullanan ilkel ve küçük ölçekli altın madenciliği yaparak geçimini sağlamaktadır. Yapılan araştırmalar, 50’den fazla gelişmekte olan ülkede ilkel madencilik sektörlerinde her yıl 500 ila 800 ton altının üretildiğini ve bunun da dünya altın üretiminin yaklaşık %20 ila %30’una tekabül ettiğini göstermiştir (Swain vd., 2007; Velasquez-Lopez vd., 2011).



Şekil 1.1. Küresel altın üretimi, amalgamlama yöntemi ile tahmini altın üretimi ve amalgamlama ile altın üretiminden kaynaklanan tahmini cıva emisyonları (UNEP, 2012, 2013; Seccatore vd., 2014).

Cıva kullanımına karşı çıkarılan uluslararası yasalara rağmen, küçük ölçekli altın madenciliğinde kullanımı yaygınlaşmıştır. Madenciler, 1 gr altın üretmek için 1-2 gr cıva

kullanılmaktadır. Bu, yılda yaklaşık 1000 ton Hg'nin biyosfere salınabileceğini ve 300 tonunun ise doğrudan atmosfere yayıldığını gösterir (Şekil 1.2). Çin, Endonezya, Brezilya, Kolombiya, Peru, Filipinler, Venezuela ve Zimbabve gibi ülkeler altın sektöründe Hg'nin önde gelen tüketicileri olarak gösterilmektedir (Swain vd., 2007). Bununla birlikte, ilkel madencilik faaliyetleri ile üretilen atıkların miktarları oldukça önemlidir ve bunlar genellikle herhangi bir işlem yapılmaksızın belirlenen atık havuzlarına boşaltılmaktadır (PSA, 2017).



Şekil 1.2. Amalgamlama atıklarının çevresel etkisinin boyutu (Esdaile ve Chalker, 2018).

Dünyanın pek çok yerinde uygulanmış olan ilkel madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atıklar üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. Gravite ve amalgamasyon atıkları üzerine yürütülen çalışmalarda, 1,5-5 ppm altın ve 150-350 ppm Hg içeriği bildirilmiştir (Velasquez-Lopez vd., 2011). Bu durum da, altın üretiminde çevre kirliliğinin ana kaynaklarından biri olarak kabul edilen Hg kullanımı nedeniyle önemli miktarda cıva ile kirlenmiş atıklara işaret etmektedir (Şekil 1.2). Halen işletilen aktif madenlerindeki altın içeriğinin yaklaşık 1-4 g/ton arasında olduğu Dünya Altın Konseyi tarafından rapor edilmiştir (Calvo vd., 2016). Bu durum dikkate alındığında amalgam atıklarından altın ve cıvanın kazanılarak çevre açısından sürdürülebilir yeni bir malzemeye dönüştürmek için ekonomik süreçler araştırmak veya geliştirmek önemlidir. Siyanür liçi, altının çıkarılması için ana süreçtir (Marsden ve House, 2006). Yapılan araştırmalarda amalgamlama artığının yeniden işlenmesinde siyanür liçinin uygulanabileceği gösterilmiştir (De Andrade Lima ve Bernandez, 2008). Ancak Minamata

Sözleşmesine göre bu uygulama "en kötü uygulamalardan" biri olarak kabul edilmektedir (UNEP, 2013a). Çünkü cıva ile kirlenen atıklar üzerinde yapılan siyanürleme çevreye daha hızlı bir şekilde hareket eden ve yayılabilen CN/Hg-komplekslerinin oluşumuna neden olmaktadır (UNEP, 2012).

Yapılan çalışmalar; glisin liçinin altın için alternatif bir yöntem olabileceğini göstermektedir (Eksteen ve Oraby., 2015; Oraby ve Eksteen., 2015a; Oraby ve Eksteen., 2015b; Eksteen ve Oraby., 2016; Eksteen vd., 2016; Oraby vd., 2017; Eksteen vd., 2017; Tanda, 2017; Altınkaya vd., 2020). Fakat glisin gibi amino asitler ile metalik cıvanın veya amalgam yapısındaki cıvanın çözündürülmesi hakkında herhangi bir araştırma yapılmamıştır. Amalgamlama olarak bilinen işlem sonunda altın ve cıvanın etkileşimi ile $AuHg_2$, Au_2Hg ve Au_3Hg gibi birbirinden farklı bileşimler oluşmaktadır. Amalgamın yapısında bulunan metalik cıvanın amino asit türü reaktiflerle çözündürülmesi ilk kez araştırılacak olup konusu üzerine ilk olma özelliği taşımaktadır. Bu çözünmenin atmosfer basıncında, alkali şartlar altında ve $O_2 - H_2O_2$ gibi bir oksitleyicinin yardımıyla yapılabileceğini önermekteyiz. Bu tez çalışmasında, siyanür içermeyen işlemlerle amalgamdan altın ve cıvanın elde edilmesi amaçlanmış ve glisin ile altın ve cıvanın çözündürülerek kazanılabilirliği incelenmiştir.

1.3. Hedefler ve Kapsam

Günümüzde siyanür liç işlemi, altın kazanımında en yaygın kullanılan yöntemdir. Altın, bir alkali siyanür çözeltisi ile çözündürülmekte ve çözeltiden saflaştırma işlemleri ile geri kazanılmaktadır. Bu işlemler sırasında, Hg de siyanür içinde çözünerek altın ekstraksiyonunu azaltır. Bu durum yüksek siyanür tüketimi, aktif karbonun adsorplaması için gerekli kapasitesinde azalma ve nihai ürünün kalitesinde azalma gibi birçok zorluğa yol açar. Ayrıca, cıva içeren bir altın cevherinin siyanürlenmesi toksiktir, çünkü işlem sırasında belirli aşamalarda atmosfere cıva emisyonlarına da neden olmaktadır. Atıklardaki cıva siyanür-cıva kompleksleri oluşturarak, mobilize olmakta ve çevreye yayılmaktadır (UNEP, 2012).

Bu nedenle bu çalışmanın amacı, amalgamlama atıklarından siyanür içermeyen bir işlemle (glisin) cıva kazanımın yöntemini geliştirmektir ve aynı zamanda en optimum şekilde altın kazanımı elde etmeyi araştırmaktır.

Ayrıntılı olarak, ana hedefimize ulaşmak için aşağıdakilerin yapılması amaçlanmaktadır:

- Mineralojik ve jeokimyasal çalışmalarla uygulama alanlarından temsili olarak alınacak olan altın amalgamlama atıklarını karakterize etmek,
- Bu amalgamlama atıklarının siyanürleme liçi ile altın ve cıvanın optimum çözündürülme şartlarını araştırmak,
- Siyanüre alternatif, toksik olmayan ve doğada bozunabilen amino asitlerle Hg'nin Au ile birlikte kazanımını araştırmak,
- Glisinle çözünme işleminden sonra, ortaya çıkan Altın-Glisin ve Cıva-Glisin bileşiklerinin çözüldükten kazanımının araştırılmasıdır.

1.4. Yeni Bilimsel Katkıları ve Uygulamalar

Bu araştırma, ilkel altın madenciliğinden elde edilen amalgam atıklarına uygulanan siyanürlü altın liç yöntemleri hakkında yeni bilimsel bilgilere katkıda bulunulacaktır. Bu çalışmada, ilk kez metalik cıva veya amalgamlanmış cıvanın glisin gibi bir amino asit ile çözünmesi incelenmiştir.

Cevherden altın kazanımı üzerine glisin liçi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Oraby ve Eksteen, 2014; Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2015b; Eksteen ve Oraby, 2016; Oraby vd., 2017; Eksteen vd., 2017; Tanda, 2017; Tanda vd., 2017a; Tanda vd., 2017b; Tauetsile vd., 2018a; Tauetsile vd., 2018b; Tanda vd., 2019; Altınkaya vd., 2020). Bu çalışmaların hiçbirisinde amalgamlama atıkları çalışılmamış ve cıva metalinin çözündürülmesi üzerine herhangi bir çalışma sonucu rapor edilmemiştir. Ayrıca literatürdeki bu çalışmalar yüksek sıcaklıklar (60°C) ve yüksek alkali (pH:12,5) şartlarda gerçekleştirilmiş ve oksitleyici olarak hava, O₂ ve H₂O₂ kullanılmıştır.

Önerdiğimiz bu çözündürme yöntemi, atmosfer basıncında, alkali koşullar altında ve yavaş bir çözünme hızıyla ve ayrıca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Glisin için önerilen çözünme reaksiyonları cıva ve altını çözerek, Gly-Hg (Hg (NH₂CH₂COO)₂⁻) ve Gly-Au (Au (NH₂CH₂COO)₂⁻) kompleksleri oluşturulabileceği önerilmiştir Çevre için önemli bir kirlenici olan Gly-Hg kompleksi bu proses sonrasında geri kazanılacaktır.

1.5. Tez Yapısı

Bu tez 5 bölümde sunulmuştur. Birinci bölümde, düşük tenörlü cevherlerden ve özellikle amalgam atıklarından altın madenciliği uygulamalarının ana hatlarını verilmiş ve bu uygulamalarda tespit edilen sorunlar belirtilmiştir. Bu bölümde, tezin genel bağlamı, amaçları ve bu çalışmada önerilen yeni bilimsel katkılar ve uygulamalar sunulmaktadır.

İkinci bölüm, kullanılan amalgam cevherlerine ve cıvanın kimyasal ve toksik özelliklerine odaklanarak altın cevherlerinin tanımıyla başlamaktadır. Siyanür liç yöntemleri ve siyanürleme sürecinin cıvanın üzerindeki etkileri bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bölüm siyanüre alternatif reaktiflerinin tanıtımı ile sona ermektedir ve glisin liç detaylı olarak ele alınmaktadır.

Üçüncü bölümde, numune hazırlama, cevherin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu, gravite ve liç testleri için deneysel prosedürler ve analitik yöntemler gibi bu çalışmada kullanılan araştırma metodolojisini sunulmuştur.

Deneysel analizlerin sonuçları ve tartışma dördüncü bölümde sunulmaktadır. Bölüm 5'te elde edilen sonuçların bir sentezi yapılarak gelecekteki çalışmalar için önerileri içeren genel bir sonuç verilmektedir.

2. ALTIN CEVHERLERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Bu bölümde ilk olarak, cıvanın toksisitesi ve insan sağlığı üzerindeki etkileri hakkında bilgi verildikten sonra altın cevherlerinin minerolojisiyle bağlantılı olarak geliştirilen farklı kazanım proses uygulamaları özetlenmektedir. Ardından altın cevherlerinde altın kazanım yöntemleri sunularak, cıva veya altın amalgam atıklarının işlenmesinde siyanür kullanımıyla ilgili dezavantajları vurgulanmıştır. Son olarak tez kapsamında ortaya koyulan problemin çözümünde uygulanabilirliği araştırılacak olan glisin liçi hakkında literatür özeti verilerek tartışılmıştır.

2.1. Cıva ve Önemi

2.1.1. Cıva Minerali

Cıva, erime noktası noktası 38,8°C ve kaynama noktası 356,7°C olan sıvı, gümüşü beyaz bir metaldir. Yüksek yoğunluğu (13,534 g/cm³), kurşun ve altın gibi ağır metaller arasında sınıflandırılmasını sağlar (Wang vd., 2012). Periyodik tabloda cıva, çinko (Zn) ve kadmiyum (Cd) gibi grup IIB'de (veya grup 12) sınıflandırılır. Atom numarası 80, atom kütlesi 200,59'dür. Cıvanın fiziksel özelliklerinin kısa bir özeti aşağıdaki Tablo 2.1'de sunulmaktadır (Leonid ve Hansen, 2013; URL-3, 2020).

Tablo 2.1. Cıvanın fiziksel özellikleri (Kozin ve Hansen, 2013)

Faz	Sıvı
Erime noktası	234,321 K (-38,829°C)
Kaynama noktası	629,88 K (356,73°C)
Yoğunluk	13,534 g/cm ³ (0°C'de; 101,325 kPa)
Buharlaşma ısısı	59,11 kJ/mol
Molar ısı kapasitesi	27,98/mol.K
Buhar basıncı	2 atm at 398°C

Periyodik tablonun IIB grubunda sınıflandırılan cıva, +2 bir değerlik durumuna sahiptir ve Hg(II) formundadır. Ancak, çevrede cıva elemental formda Hg(0) ve Calomel

(Hg₂Cl₂) gibi diğer cıva bileşikleri (Hg⁺) formlarında da bulunur. Diğer elementlerle ilişkili cıva oksitler (Hg⁺ ve Hg²⁺) ya tek değerli cıva ya da iki değerli cıva oluşturur. Örnek olarak monometilcıva (CH₃-Hg⁺) ve metilcıva (MeHg⁺) sayılabilir. Hg(II), sulu fazdaki en yaygın formdur (Ni Chadhain vd., 2006). Bu Hg(II)'den çeşitli inorganik ve organik cıva bileşikleri oluşur. İki değerlikli cıva (Hg (II)), kararlı organometalik bileşikler oluşturmak için organik malzemelerle birleşir. Bunlar canlı organizmalar tarafından kolayca parçalanır (EPBC, 2010). Proteinlerdeki cıva Hg(II) ve sülfhidril grupları veya disülfid grupları arasında kurulan bir bağ, stabil organometalik bileşiklerin ayrışmasıyla aynı doğrultuda olan enzimlerin deaktivasyonuna yol açar. Bu ayrışma, cıvanın tehlikeli olmasının ana nedenidir (Zahir vd., 2005). Cıva genel olarak yüksek bir buhar basıncına sahiptir, Hg(0) cıva çok uçucudur ve suda çözünmez (Coles ve Cochrane, 2006).

Cıva bir metaldir ve d bloğundaki diğer metallere benzer şekilde reaksiyona girer. Cıva, platin, altın ve gümüş gibi birçok metali çözerek amalgam oluşturur. Demir bir istisnadır. Manganez, bakır ve çinko hariç diğer bazı ilk sıra geçiş metalleri de amalgam oluşturmada dirençlidir. Cıva ile kolayca amalgam oluşturmayan diğer elementler arasında platin bulunur (Gmelin, 2012). Hg(+I) veya Hg(+II) oksidasyon durumlarında geleneksel tuzlar oluşturmak üzere reaksiyona girebilir, ancak aynı zamanda yüksek derecede toksik olan organik cıva bileşikleri oluşturmak için organik bileşiklerle reaksiyona girebilir. Normal koşullar altında cıva su ve alkalilerle reaksiyona girmez. Cıva, seyreltik sülfürik asit gibi çoğu asitle reaksiyona girmez, ancak konsantre sülfürik asit ve nitrik asit veya aqua regia gibi oksitleyici asitler onu çözerek sülfat, nitrat ve klorür verir. Gümüş gibi, cıva da atmosferik hidrojen sülfür ile reaksiyona girer (Greenwood ve Earnshaw, 1997). Cıva, aşağıdaki reaksiyonda seyreltik nitrik asit ile yavaş yavaş reaksiyona girer:



Cıva, yerkabuğunda bulunan en nadir 16. Elementtir. İşletilebilen cevherlerinde cıva konsantrasyonu ağırlıkça en yüksek %2,5 Hg ve en düşük %0,1 Hg arasında değişmektedir. Ana cıva minerali zinoberdir (α -HgS). Genellikle Şekil 2.1'de gösterilen tuğla kırmızısı bir mineral olarak bulunur (UNEP, 2012).



Şekil 2.1. Zincober minerali (HgS) (URL-4, 2021)

Doğal cıva nadirdir, ancak altın ve gümüş gibi birçok metalle amalgam üretmek için büyük bir afiniteye sahiptir (Wilkinson, 1972). Bilinen diğer cıva mineralleri, tiemanit (Hg selenit, HgSe), calomel (cıva klorür; Hg_2Cl_2), koloradoit (Hg tellürid; HgTe) ve livingstonittir (siyah cıva sülfür; $\text{HgS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$) (URL-4, 2021; Pramudya, 2015).

2.1.2. Cıvanın Ana Kaynakları

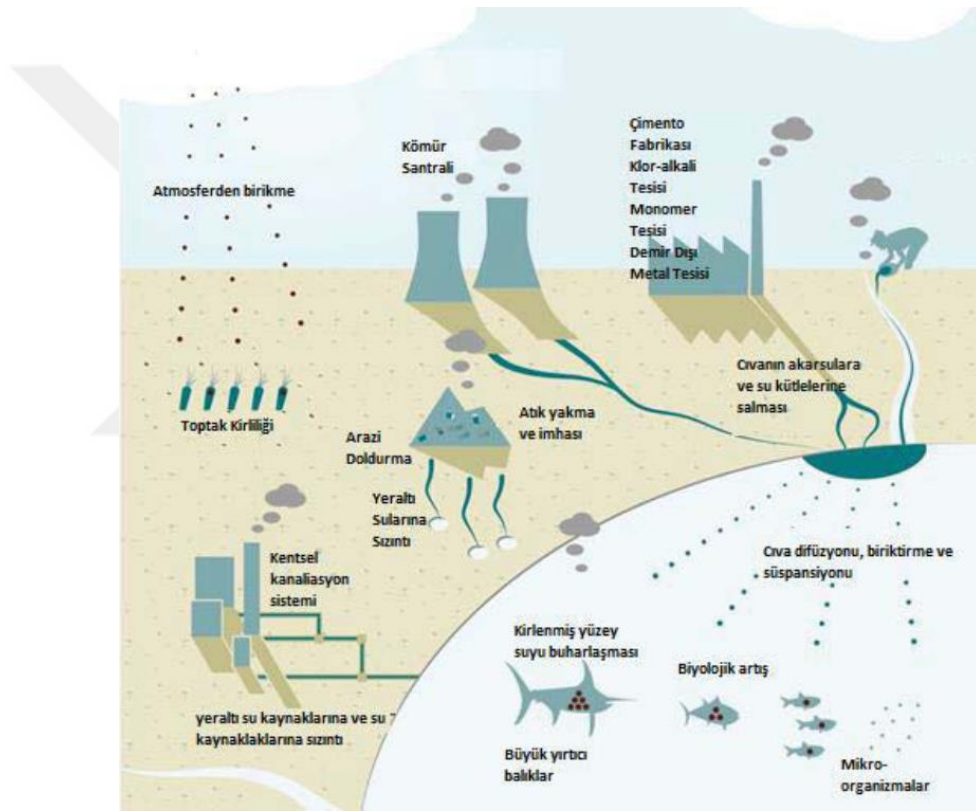
Çevredeki ana cıva kaynakları şunlardır:

- Doğal kaynaklar: Volkanlar, biyokütlenin yanması, toprak ve bitki örtüsü ve okyanuslardan buharlaşma şeklinde atmosfere yaklaşık 2.100 ton/yıl Hg salındığı tahmin edilmiştir.

- Antropojenik kaynaklar: Madencilik, eritme, atıkların ve kömürün yakılması gibi faaliyetler sonucunda (Peng vd., 2017) atmosfere yaklaşık 2220 ton/yıl Hg salınımının olduğu tahmin edilmektedir (UNEP, 2013a; 2018).

Kömür yakma, cıva amalgamlama ve buharlaşma faaliyetleri, atık yakma ve kömürle çalışan elektrik üretim tesislerinin çeşitli endüstriyel faaliyetleri, her yıl küresel atmosfere salınan cıvanın yaklaşık %70'ini oluşturan cıva kirliliğinin ana kaynaklarıdır (Driscoll vd., 2013; Trasande vd., 2005).

İlkel ve küçük ölçekli altın madenciliği faaliyetlerinin çoğalması, atmosferik cıva yüküne önemli bir katkıda bulunur (Mason vd., 2012). İlkel ve küçük ölçekli altın madenciliği (ASGM), cıva emisyonlarının yaklaşık %37'sinden sorumlu olup hava ve sudaki cıva kirliliğinin en önemli kaynağıdır (UNEP, 2013b). ASGM'nin uygulandığı Güney Amerika ve Sahra altı ak bölgelerinde, ASGM tarafından salınan cıvanın toplam emisyonların yaklaşık %70-80'i kadar olduğu tahmin edilmektedir (UNEP, 2019; Degila vd., 2019). Şekil 2.2'de çevremizdeki farklı cıva emisyon kaynakları özetlenerek sunulmaktadır.



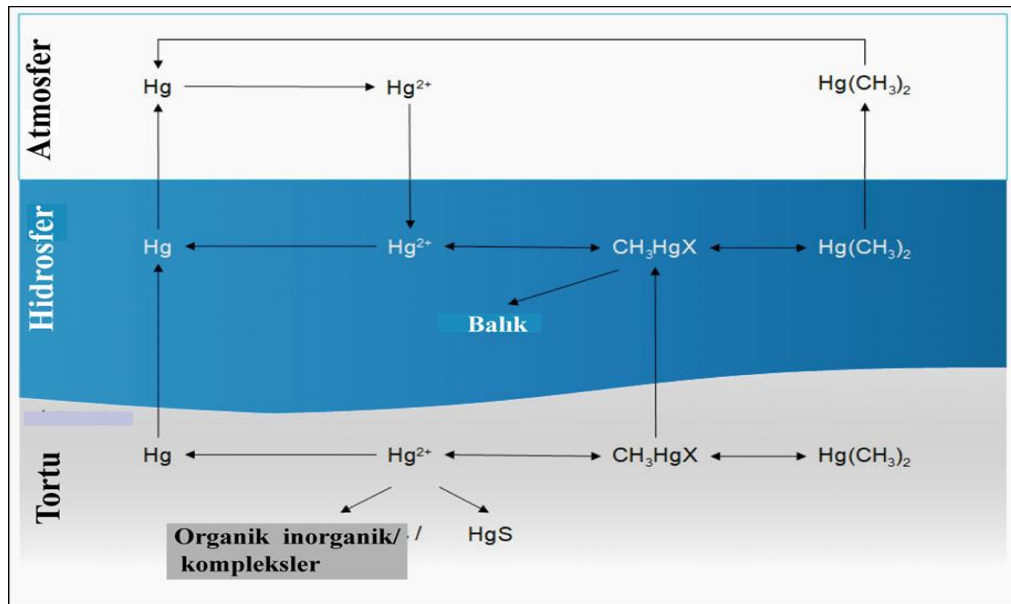
Şekil 2.2. Çevredeki ana cıva kaynakları (URL-5, 2019)

2.1.3. Cıvanın Toksisitesi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Cıva uzun zamandır en tehlikeli kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir. Yüksek toksisitesi nedeniyle özellikle su ekosistemlerinde besin zinciri boyunca uçuculuğu ve kolay biyobirikimi gibi ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilir (Alloway, 2013; Raju vd.,

2019). WHO'ya göre cıva, en tehlikeli kimyasallar listesinde 10. sırada yer almaktadır (WHO, 2017a, 2017b).

Cıva, tıbbi nedenlerle tansiyon aletleri, termometreler, barometreler, metal amalgam, piller, diş amalgamı ve floresan lambalar gibi günlük hayatın birçok alanında kullanılmaktadır. Ayrıca, metallerin kazanımı amacıyla cevherlerin işlenmesinde de kullanılır. Ancak cıva toksisitesi nedeniyle çok zararlı bir metal olduğundan, bu uygulamaların bazılarında kullanımı günümüzde kısıtlanmış hatta yasaklanmıştır. Bunun nedeni cıvanın hem inorganik hem de organik birçok toksik bağ oluşturmasıdır. Çevrede atık şeklinde bulunması ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Su ortamında, lipitlerde çözünen ve planktondan balıklara ve insanlara kadar çeşitli besin zinciri türlerinin kirlenmesine yol açan metilcıvaya dönüşür. Ek olarak, cıva içeren maddelerin yanması, havada yayılan ve insan sağlığı üzerinde çok tehlikeli bir etkiye sahip olabilen cıva buharları üretir (Tavares vd., 2016). Cıva, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA, 2004) göre bildirilen 129 bilinen tehlikeli kimyasal arasında ilk toksik metal olarak sıralanır (Zhang vd., 2011; Balderas-Hernandez vd., 2016). Atmosferik cıva için maksimum güvenlik seviyesi $0,05 \text{ mg Hg/m}^3$ olarak belirlenmiştir (EPBC, 2010). Şekil 2.3, ortamdaki cıvanın biyojeokimyasal döngüsünü göstermekte ve cıvanın çevremizde nasıl yayıldığını özetlemektedir.



Şekil 2.3. Ortamdaki cıva türlerinin biyojeokimyasal döngüsü (URL-6, 2020 değiştirilmiş)

Cıva, Dünya Sağlık Örgütü'nü ilgilendiren ana kimyasallardan biri olan potansiyel olarak zararlı bir üründür (Douay vd, 2013; Zhang vd, 2011). Cıva zehirlenmesinin şiddeti ve türü şunlara bağlıdır (Park ve Zheng, 2012):

- (1) Cıvanın türü (elementel veya metalik cıva, inorganik veya organik türevler),
- (2) Cıvaya maruz kalma süresi
- (3) Maruz kalma şekli (soluma, gıda vb).

Cıva buharının akut solunması sinir, sindirim ve bağışıklık sistemleri ile akciğerler ve böbrekler için zararlı olabilir. Şiddetli zehirlenmelerde cıva komaya ve ölüme neden olabilir (Liu vd., 2012). Gerçekten de, cıvanın fetüslerin ve küçük çocukların sağlığı üzerindeki etkileri yetişkinlerden daha fazladır (Holmes vd., 2009). Balıklarla beslenme gibi gıda kaynaklı metilcıva (MeHg) zehirlenmesine anne karnında maruz kalan çocuklarda nörolojik ve gelişimsel hasara neden olabilir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı'na (IARC, 1993) göre, metil cıva potansiyel olarak kanserojen olarak sınıflandırılır. Kronik cıva zehirlenmesinde hastalarda öksürük, nefes darlığı, ateş, halsizlik, diş eti iltihabı, halüsinasyonlar, nörolojik belirtiler, el ve ayaklarda pullanma ve kılcal damarlarda kan toplanmasına bağlı kızarıklıklar gibi belirtiler görülür (Şekil 2.4) (URL-7, 2015).



Şekil 2.4. Cıva zehirlenmesine bağlı olarak görülen belirtiler (URL-7, 2015)

2.2. Altın ve Kazanım Yöntemleri

2.2.1. Altın Minerali

Yer kabuğunda; doğal altın (altın alaşımı), kalaverit (altın telluritler), maldonit (altın bizmut), auristibit (altın antimonid) ve auricupride (altın rengi bakır) gibi birkaç çeşit altın minerali vardır (Zhou ve Cabri, 2004). Altın hiçbir zaman ana kayada tek bir metal veya mineral şeklinde bulunmaz. Tablo 2.2, her bir altın cevherinin grubunu, mineral formülünü ve altın içeriğini sunmaktadır.

Tablo 2.2. Altın mineralleri (Zhou ve Cabri, 2004).

Grup ismi	Mineral	Formül	Au İçeriği (Ağırlıkça %)
Altın Alaşımları	Nabit altın	Au	>75
	Electrum	(Au, Ag)	50-75
	Kustelit	(Ag, Au)	<50
	Aurostibit	AuSb ₂	43-51
	Maldonit	Au ₂ Bi	63-68
	Auricuprit	Cu ₃ Au	50-56
	Tetraauricuprit	AuCu	70-76
Altın Tellürit	Calaverit	AuTe ₂	39-44
	Krenerit	(Au, Ag)Te ₂	30-44
	Montbrovit	(Au, Sb) ₂ Te ₃	38-45
	Muthmannit	(Ag, Au)Te	23-35
	Kostovit	CuAuTe ₄	≈25
	Sylvanit	(Au, Ag) ₂ Te ₄	24-30
	Petzit	Ag ₃ AuTe ₂	19-25.4
Altın Sülfatellürit	Nagyagit	Au ₂ Pb ₁₃ Sb ₃ Te ₆ S ₁₆	≈17
	Buckhornit	AuPb ₂ BiTe ₂ S ₃	17.0
Altın Kurşun-tellürit	Bessmertnovit	Au ₄ Cu(Te, Pb)	68-88
	Bogdannovit	(Au, Te, Pb) ₃ (Cu, Fe)	57-63
	Bilibinskit	Au ₃ Cu ₂ PbTe ₂	40-66
Altın sülfid	Criddleit	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀	22-23
	Lijiyinit	Ag ₃ AuS ₂	18.6-36
	Uytenbogaardtit	Ag ₃ AuS ₂	27-35
Altın selenit	Fischesserit	Ag ₃ AuS ₂	≈27.3
Altın Sülfoselenit	Perovskait	AuAg(S, Se)	≈117
	Peusinit	(Ag, Cu) ₄ Au(S, Se) ₄	≈25

Altın cevherleri, oksitlenmiş veya sülfürlü mineralleri ile ilişkili metal mineralleriyle (arsenopirit, pirit, tetrahedrit ve kalkopirit) oluşur (Marsden ve House, 2006; Göknelma vd., 2016). Altın cevherleri altınla ilişkilendirilen mineralojik bileşimlerine ve kimyasal elementlere göre değişir. Ayrıca, altın genellikle bir cevherde ilgilenilen tek mineral değildir ve nadiren büyük madenlerin ana ürünüdür. Bu madenlerde altın, gümüş (silvinit ((Au, Ag) Te₂)), bakır (kalkopirit (CuFeS₂), pirit (FeS₂)), kurşun (galena (PbS)), çinko (sfalerit (ZnS)), arsenik (arsenopirit (FeAsS)) ve cıva (cinnabar (HgS)) gibi metallerin mineralleri ile birlikte bulunur. Bu metallere ek olarak altın, silika (SiO₂), limonit (FeO.OH.nH₂O), kalsit (CaCO₃) ve kil mineralleri gibi minerallerle bir arada bulunabilir (EPA, 1994).

Altının cevherden kazanılması cevherin mineralojik yapısına, rezervine ve tenörüne bağlıdır. İşleme fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Tablo 2.3'te altın cevheri ve değerlendirme yöntemleri sunulmaktadır.

Yöntemin seçimi cevherin ekonomik potansiyeline (tenör ve metal fiyatı gibi) bağlıdır. En uygun yöntem ekonomik açıdan en ucuz ve en karlı olan yöntemdir.

Cevherden altın kazanımında gravite konsantrasyonu, flotasyon, amalgamasyon ve kimyasal liç (hidrometalurjik) yöntemleri kullanılmaktadır (Sayın, 2010). Bu yöntemler geçtiğimiz yüzyılda yıllık küresel altın üretiminde hızlı bir artışa yol açmıştır. Altın üretiminin hızla artmasına bağlı olarak ikincil malzemelerden ve düşük tenörlü altın cevherlerinden altın elde edilmesi, yeni hidrometalurjik süreçlerin ve çevre dostu reaktiflerin araştırılması önem kazanmıştır.

Hidrometalurji, sulu ortamlarda, yaşı kimyasal yöntemler kullanılarak metallerin cevher/konsantre/atıklardan kazanılması yöntemleridir. Bu yöntemin avantajları, metallerin çözeltiden kolay ve ucuz bir şekilde geri kazanımı, işlemin yüksek bir sıcaklık gerektirmemesi, kompleks ve düşük tenörü cevherlere yaygın olarak uygulanabilmesidir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklar, yüksek tenör, yüksek yatırım ve üretim maliyetleri gerektiren ve çevre için toksik olan kükürt dioksit (SO₂) gibi zararlı gaz emisyonlarına neden olan pirometalurjiden daha avantajlıdır.

Liç yöntemi olarak birkaç yöntem vardır: Karıştırma liç, vat liçi, tank liçi, yığın liçi, ve yerinde liç. Düşük tenörü cevherlerle ilgili olarak sahada, yerinde liç, yığın liçi, veya vat liçi yapılabilir. Uzun süre (birkaç gün ila birkaç yıl) gerçekleştirilen bu liç türleri, genellikle kırma ve öğütme işlemlerinden ve maden yatağından (açık veya yeraltı) cevherlerin çıkarılmasında kullanılan büyük miktarda enerji tüketimini azaltır (Eksteen ve Oraby, 2015). Ancak çoğu zaman yerinde liç uygulamaları sırasında, eğer cevher yatakları etrafındaki

oluşumlar geçirgen ise, oluşabilecek reaktif-metal kompleksleri (örneğin çözücü reaktif: NaCN) toprağa yayılır çevre ve sağlık sorunları yaratır. Bu avantajların yanı sıra, hidrometalurjik işlemlerin de bazı dezavantajları vardır. Bunlar, çözeltideki metallerin zayıf geri kazanımı, katı-sıvı ayrışmasının zorlukları, düşük sıcaklıkta uygulama nedeniyle daha fazla zaman gerektirmesi ve saflaştırma sırasında safsızlıkların olumsuz etkileridir (Sayın, 2010).

Tablo 2.3. Altın cevherleri ve değerlendirme yöntemleri (KOBİ, 1985)

Mineral Oluşumu	Zenginleştirme Yöntemi
Alüvyal altın	1 Gravite Zenginleştirme 2 Amalgamasyon
Damar tipi cevherler (Serbest taneli)	1 Gravite Zenginleştirme 2 Amalgamasyon 3 Doğrudan siyanür liçi - Pulp içinde aktif karbon ile liçi
Sedimanter tipi cevherler (Serbest)	1 Doğrudan siyanür liçi 2 Refrakter karbon muamelesi - Direk siyanürleme
Altın tellüridler	1 Kollektif flotasyon - Kavurma - Siyanürleme 2 Direk siyanür liçi - Filtrelemiş atıkların SO ₂ ile muamelesi - Sülfid flotasyonu - Konsantrelerin kavrulması - Siyanürleme 3 Flotasyon - Konsantrelerin siyanür liçi - Siyanür liçi artığının kavrulması - Tekrar siyanür liçi 4 Direk siyanür liçi (Bromür ilavesi ile)
Altın cevherleri (Pirit ve markasitli)	1 Flotasyon - Konsantrenin ergitilmesi 2 Flotasyon - Konsantreleri siyanür liçi
Altın cevherleri (Pirotinli)	1 Havalandırılarak siyanür liçi (Düşük alkali ortamda) 2 Doğrudan siyanür liçi - Siyanür liçi artığının flotasyonu Flotasyon konsantresinin tekrar siyanür liçi veya tekrar öğütme veya kavurma veya tekrar siyanür liçi
Altın cevherleri (Arsenopiritli)	1 Doğrudan siyanür liçi 2 Flotasyon - Kavurma - Siyanür liçi 3 Bakteri - Siyanür Liçi
Altın cevherleri (Bakırlı)	1 Flotasyon - Konsantrelerin ergitilmesi - Elektro rafinasyon 2 Flotasyon - Molibden konsantrelerinin siyanür liçi
Refrakter altın cevherleri (karbonatlı)	1 Kavurma - Siyanür liçi 2 Cevheri klorlama - Siyanür liçi 3 Grafit flotasyonu - Atıkların siyanür liçi
Altınlı kurşun-çinko cevherleri	1 Flotasyon - Konsantrelerin ergitilmesi 2 Jig ile zenginleştirme - Amalgamasyon - Yatay fırınlama

Hidrometalurji alanında serbest ve refrakter olmak üzere iki tür altın cevheri vardır. Serbest altın cevherleri ile ekstraksiyon kolaydır ve geleneksel siyanür liçinde >%80

kazanılma oranı (24 saat, $D_{80} = -75 \mu\text{m}$, pH 10,5-11, 250-500 ppm CN^-) ile işlenebilmektedir (La Brooy vd., 1994; Çelik, 2005). Daha düşük yatırım ve üretim maliyetleri ile nispeten basit bir süreçtir. Refrakter altın cevherleri ile işlem, geleneksel siyanür liç yöntemiyle düşük bir geri kazanım oranı gösterir (<% 80). Bu tür cevherlerde diğer minerallerin yapısında kapanımlar şeklinde bulunan altın metalinin, siyanürleme işleminden önce bu minerallerden serbest hale getirilmesi için fiziksel veya kimyasal ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Burada işlem daha uzun, yatırım ve üretim maliyetleri daha yüksektir. Ayrıca, öğütmeden sonra, serbest altın cevherleri basit gravite konsantrasyonları ile işlenebilir, refrakter altın cevherleri için kullanılan en etkili yöntemlerin siyanür liçi öncesi ön işlemlerin (oksidasyon) olmasıdır (Arslan vd., 1999).

2.2.2. Cıva ile Amalgamlama

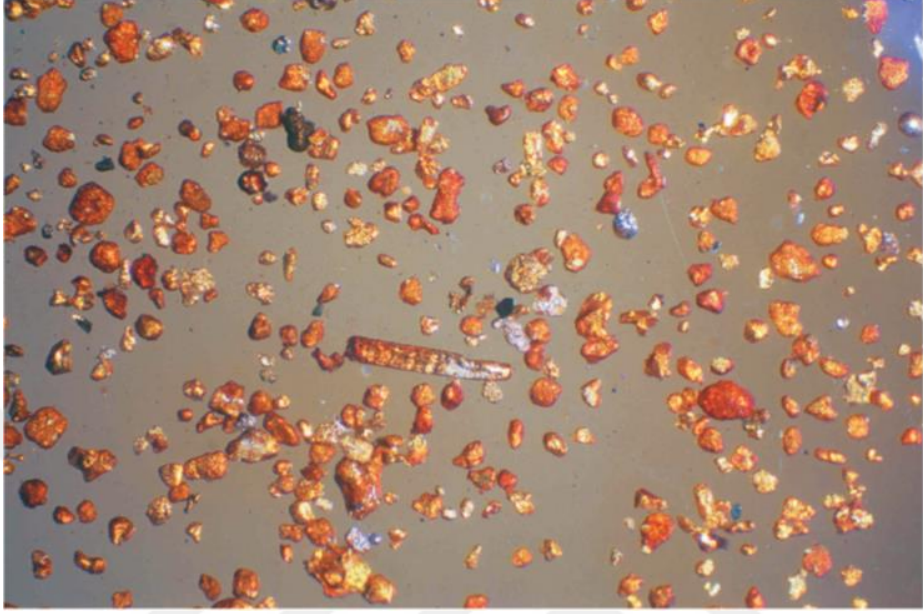
İlkel madencilik faaliyetlerinde cıva "amalgam" adı verilen cıva-altın alaşımı elde etmek için sıklıkla kullanılır. Cevherden ince altını kazanımı için nispeten ucuz ve hızlı bir tekniktir. Bu işlemin uygulanmasında cıvadan daha yüksek bir yüzey gerilimine sahip olan altın, yüzeyinde cıvayı adsorbe edecektir. Ayrıca bu süreçte cıva yoğun bir ortam gibi davranır. Altının yoğunluğu ($19,3 \text{ g/cm}^3$) cıvaninkinden ($13,6 \text{ g/cm}^3$) daha büyük olduğu için altın cıvaya gömülürken, düşük yoğunluklu gang mineralleri cıva üzerinde yüzer. Bu süreçte AuHg_2 , Au_2Hg ve Au_3Hg gibi amalgam kompleksleri oluşacaktır (EPBC, 2010). Açıklayıcı bir örnek olarak, amalgamlanmamış alüvyonlu bir altın cevheri Şekil 2.5'te gösterilirken, Şekil 2.6'da cevher amalgamlamıştır ve ayrıca serbest cıva da vardır. Amalgamı yüksek sıcaklıkta eritirken cıva buharlaşarak altını serbest bırakır.

İlkel madencilik'te cıva kullanmanın iki ana yöntemi vardır:

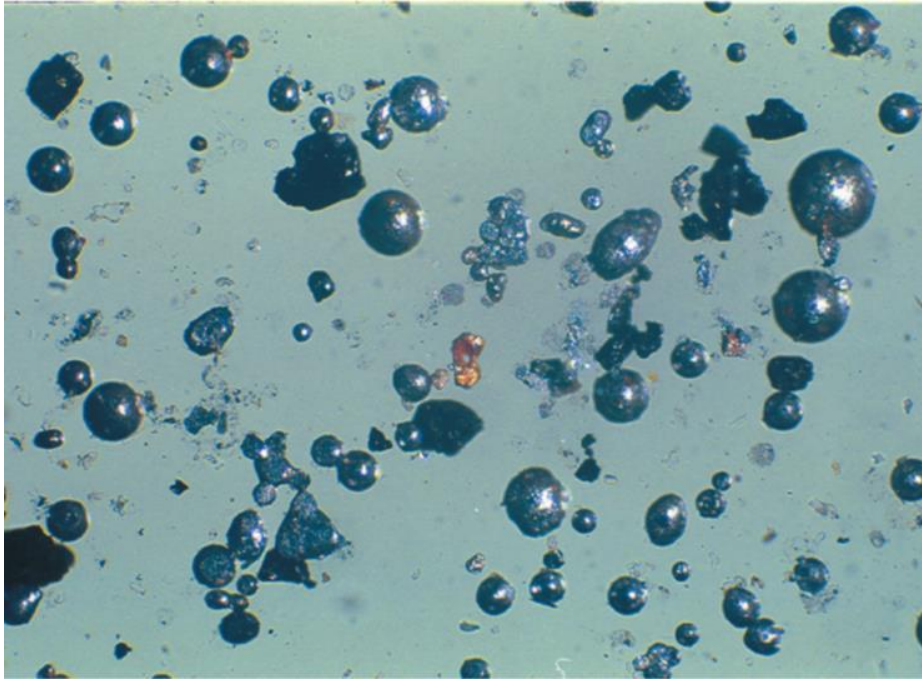
(1) Bütün Cevherin Amalgamasyonu: Bütün cevherleri amalgamlama yaparken, cıva cevherin tamamı ile karıştırılır, yani öğütme sırasında ve önceden belirlenen konsantrasyonlarda elementel cıva eklenir. Bu teknik, tipik olarak altının %30'undan daha azını yakalayıp ve atıklara büyük miktarlarda cıva bırakır. Kirlenmiş kalıntıların temizlenmesi zordur.

(2) Sadece Konsantrenin Amalgamasyonu (UNEP, 2012; 2014). Konsantrenin amalgamlanması en iyi uygulamadır, çünkü cıva, cevherin yalnızca "konsantresine" eklenir. Sonuç olarak, madenci genellikle çok daha az cıva kullanır. Burada fazla cıva da geri

kazanılabilir. Bu teknik, çok daha az cıva kullanırken aynı miktarda altın daha yüksek verimlerle kazanabilir.



Şekil 2.5. Surinam'dan amalgamlanmamış alüvyon altın (Hylander vd., 2007)



Şekil 2.6. Surinam'da kullanılan bir Cleangoldm savağında (sluice) elde edilen amalgamlanmış altın ve serbest cıva (Hylander vd., 2007).

2.2.3. Afrika'da Altın Madenciliği

Bazı Afrika ülkelerindeki kuraklık ve Afrika'daki ekonomik kriz binlerce köylünün madencilik sektörüne dönmesine neden olmaktadır (Lentz ve Erlmann, 1989; Vwakyanakazi, 1992; Chachage, 1993; Fisher vd., 2009; Grätz, 2003, 2004; Hilson ve Potter, 2005). Afrika ülkelerindeki kuraklığın yanı sıra altın madenciliği faaliyetlerindeki artışı belirleyen diğer etkenler, altın madenciliğinin serbest bırakılması, altın fiyatının artması ve yeni sahaların keşfidir. Kesin rakamlar elde etmenin zorluğuna rağmen, örneğin, Burkina Faso'da 500 ila 700 altın madeni sahası varken Mali'de yaklaşık 300 ila 350 saha bulunmaktadır (INSD, 2019). 2017 yılında OECD raporuna göre Mali, Burkina Faso ve Nijer'in toplam ilkel ve küçük ölçekli altın üretimi 15 ila 85 ton arasındadır. Buna ek olarak, son tahminlere göre, Mali'de (400.000), Nijer'de (450.000) ve Burkina Faso'da (200.000) bir milyondan fazla kişi ilkel ve küçük ölçekli madencilikte doğrudan istihdam edilmektedir (INSD, 2019).

Bu altın üretim faaliyeti, ekonomilerinin dayanağı altın olan Mali ve Burkina Faso gibi bazı ülkeler için ihracatın ana itici gücüdür. Ulusal olarak, altın madenciliği ekonomiye katkı sağlama konusunda muazzam bir potansiyele sahiptir (Rajaei vd., 2015). Bunun bir örneği, kıtanın üçüncü büyük altın üreticisi haline gelen Sudan'dır. Bu ülkede 2011'deki %10'a kıyasla 2017'de ihracatın %70'inden fazlasını altın üretimi oluşturmaktadır ve Mali'nin önüne geçmiştir (Sasmaz, 2020).

Bu faaliyetin çevre üzerinde, özellikle de kirlilik üzerinde olumsuz etkileri vardır:

- Akarsu yataklarında cevher yıkarken amalgam oluşturmak için cıva kullanımı
- Amalgamın açık havada buharlaşması
- Yerleşim alanlarında amalgamın buharlaştırılması
- Cıva önceden uzaklaştırılmadan atıkların siyanürle işlenmesi.

Madencilik şirketleri herhangi bir operasyon öncesinde çevresel ve sosyal etki çalışmaları yapmak zorunda kalırken, ilkel altın madenciliği sektöründe, düzenleme eksikliği nedeniyle durum böyle değildir. Gana gibi bazı Afrika devletleri, su kütlelerini korumak ve ormanları yok olmaktan kurtarmak için yasadışı ilkel madenciliğine karşı bir savaş başlatmıştır (Agence Ecofin, 2021).

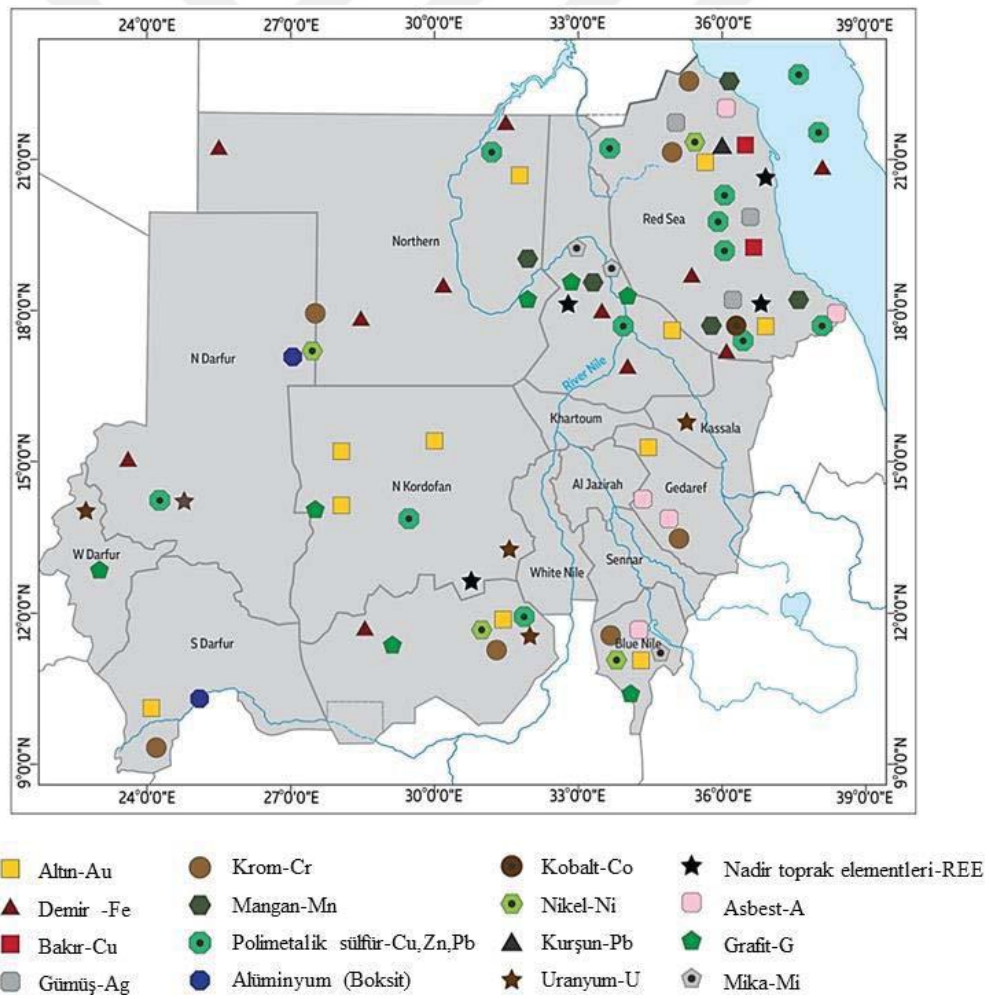
2.2.4. Sudan’da Altın Madenciliği

Altın ilk kez 5000 yıldan daha uzun bir süre önce, kuzeydoğu Afrika’da, Mısır ve kuzeydoğu Sudan’da eski Mısırlılar tarafından çıkarılmıştır (Ghazali vd., 2015). Kuzeydoğu Sudan’daki bu altın madenciliği, Mısır ve Kuzey Sudan’ın firavun egemenliği günlerinden beri bilinmektedir (Klemn vd., 2001). Üstelik, Osmanlı İmparatorluğu’nun 1820’de Sudan’ı işgal etmesi, Nubian krallığı Meroe zamanından beri Sudan’da altın üretimi sebebiyledir (Zeinelabdein ve Albiely, 2008). Bu altın madenciliği alanları Arap-Nubian Kalkanı’na (ANS) aittir. ANS, Kızıldeniz’in sağ ve sol kıyıları boyunca uzanan, kuzeybatıda Mısır, kuzeyde Sina Yarımadası, kuzeydoğuda Suudi Arabistan, güneybatıda Etiyopya ve güneydoğuda Yemen tarafından yer alan coğrafi bir bölgedir (Ghazali vd., 2015) (Şekil 2.7).



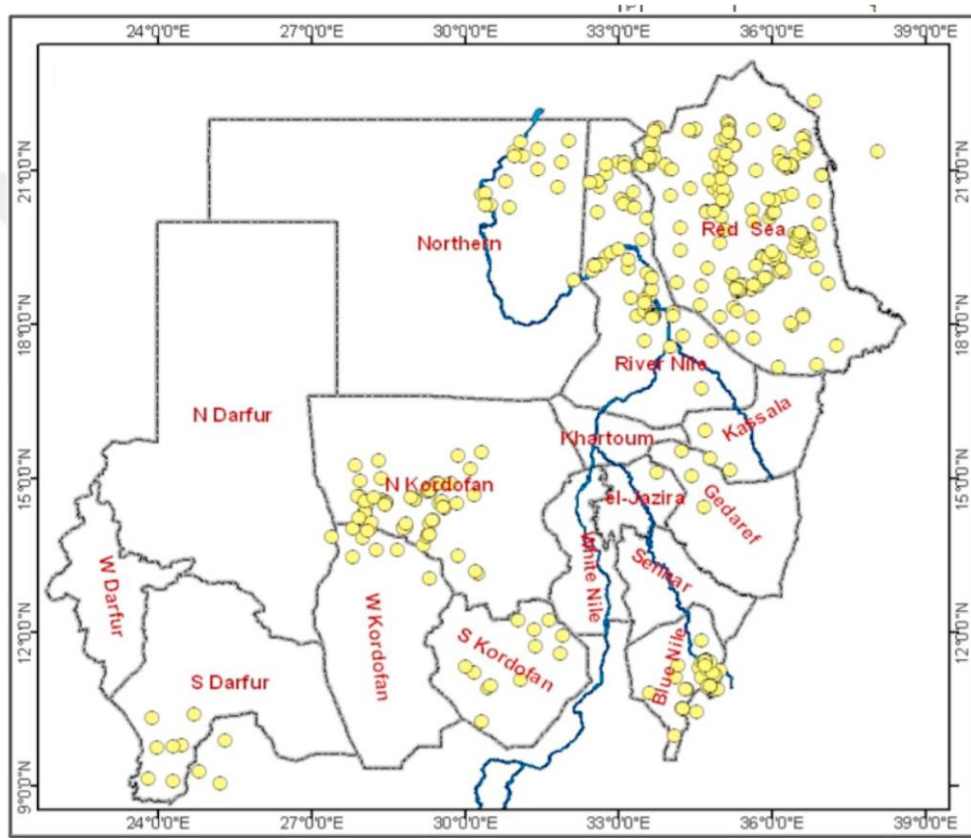
Şekil 2.7. Arap-Nubian Kalkanı’ndaki bilinen başlıca altın madenlerinden ve yataklarından bazılarını gösteren harita (Bell, 2016)

ANS, çoğu Neoproterozoik yaşıta olan kristalli Prekambriyen kayalardan oluşan bir jeolojik bölgedir (Johnson vd., 2011). Mısır ve Kuzey Sudan'da antik çağlardan beri işletilen altın yatakları, Arabo-Nubian Shield'in Neoproterozoik dizisinde yer almaktadır. Bu kalkan, örtüşen bir Pan-Afrika "üstyapısı" ile örtülen kratonik bir kaideden oluşur. Kaide migmatit gnays ve gnays kubbelerinden yapılmıştır. Örtüşen formasyon volkanik yaylar, Hammamat çökelleri ve post-orojenik granitler içeren ofiyolit benzeri istiflerden oluşur. Ofiyolit istif, 25 ppm mertebesinde yüksek altın içeriğine sahip serpantininden yapılmıştır. Sedimentler grauvak ve silttaşından oluşmakta olup, altınca zenginleşmiştir. Felsik sokulumlar granitten oluşmakta olup, kenarlarda granodiyoritler ve diyoritler ve özellikle altın içeren kuvars damarları bulunmaktadır (Osman ve El Kalioubi, 2014; El-Bialy ve Omar, 2015). Bu kuvars damarları hidrotermal oluşum ile mineralize edilmiştir.



Şekil 2.8. Sudan mineral potansiyeli (URL-8; Kantarcı, 2020)

Sudan mineral kaynakları bakımından zengin bir toprağa sahiptir. Değişken jeolojik yapısı ile ülkenin çeşitli bölgelerinde farklı değerli metaller sunmaktadır (MÜSİAD, 2017) (Şekil 2.8). Sudan’da yürütülen kapsamlı arama çalışmalarına rağmen, maden rezervlerine ilişkin doğru tahminler henüz mevcut değildir. Pek çok altın sahası, uygun olmayan arama yöntemleri nedeniyle hâlâ işletilmemiştir (Elsamani vd., 2001; Mishra vd., 2014). Şekil 2.9, Sudan’ın jeolojik altın haritasını göstermektedir (Onour, 2018).



Şekil 2.9. Sudan’da gözlenen altın oluşumlarının konum haritası (Onour, 2018; Elsamani vd., 2001).

Kızıldeniz’in tepelerinde, kuvars damarlarında ve ayrıca demir başlıklarla ilişkili kayalarda yürütülen altın aramaları, altı kuşağa dağılmış altın oluşumlarını göstermektedir (Mishra vd., 2014);

- 1- Kuzeydoğu Sudan’da Kızıldeniz’in tepeleri
- 2- Nil’in doğusundaki Nubian çölü ve Mısır’ın güney sınırı
- 3- Batıda Hofrat En nahas bölgesi (Darfur bölgesi)

4- Beyaz Nil'in batısında Nuba dağı

5-Güneydoğu Sudan'daki Mavi Nil bölgesi

6- Güney Sudan'ın Uganda'ya yakın ekvator bölgesi.

Sudan, Ocak 2011'de Güney Sudan'dan ayrılmasından bu yana petrol gelirlerinin dörtte üçünü kaybetmiştir. Bu petrol geliri kaybını telafi etmek için Sudan hükümeti, altın madenciliğini ülkenin ana gelir kaynaklarından biri haline getirmeyi planlamıştır. Böylece 2011 yılı sonundan itibaren hükümet birkaç şirkete altın arama ruhsatı vermiş (Fatima, 2017), ulusal altın ihracatı, 2007'de 6.049 kg olan üretime kıyasla 2012'de 46.133 kilogram (kg) değerine artmıştır. Altın üretimindeki bu artış, 2012 yılında küresel altın madenciliği üretiminin yaklaşık %2'sini oluşturmuştur (George, 2013). O zamandan beri Sudan'da altın üretiminde gerçek bir artışa tanık olunmuştur. Afrika'nın ikinci büyük altın üreticisi ve 2016 yılında dünya altın üretiminde en büyük 20 ülke arasında yer almıştır (Sasmaz, 2020). 2010'dan 2016'ya kadar Sudan 400 tonun üzerinde altın üretmiş ve 2016'da 93.4 ton altın üretimine ulaşmıştır (Şekil 2.10; URL-9, 2017). 2017 yılında Sudan 100 tonun üzerinde altın üretmekle beraber bunu 4 milyar dolar yerine 400 milyon dolar değerinde satabilmiştir. Bu büyük kayıp muhtemelen kaçak mal sorunu ve düşük üretim kalitesi ile bağlantılıdır.

Sudanlı yetkililere göre, üretimin %85'i ilkel madencilik sektörü tarafından sağlanmakta, geri kalanını ise küçük ve büyük maden şirketleri tarafından üretilmektedir (İbrahim, 2015). Örneğin, Ocak ve Eylül 2017 arasında en az 74,6 ton altın üreten Sudan'da, ilkel madencilik şirketleri tarafından 63,2 ton, küçük madencilik şirketleri tarafından 0,2 ton ve büyük madencilik şirketleri tarafından 11,2 ton altın üretilmiştir. Üretimin büyük bir kısmı ilkel madencilik sektörü tarafından gerçekleştirildiğinden, ekstraksiyon yöntemleri cıva ile amalgamlama ile gerçekleştirilmektedir. Sudan, ilkel madencilik faaliyetlerinin yapıldığı bir ülke olarak dikkat çekmektedir. 2016 yılında altın madenciliği faaliyetlerinde çalışan yaklaşık 2 milyon kişi kayıt altına alınmıştır. Şekil 2.10, Sudan'daki altın madenciliği faaliyetlerini göstermektedir. Altın zenginleştirme yöntemlerine cıva ile amalgamlama eşlik etmektedir. Altın, cıvanın ısıtılmasıyla cıvadan ayrılmakta ve bu da atmosferde Hg buharının oluşmasına neden olmaktadır (İbrahim, 2015). Altının çıkarılması döviz yaratıp ülkenin ekonomik iyileşmesine katkıda bulursa da, Sudan Devleti'nin yapıları, madencilik faaliyetlerini izlemek için yeterli araç ve tekniklere sahip değildir (Onour, 2018). Sudanlı yetkililer şu anda altın madenciliği sektörüne yatırımı hala engelleyen unsurları iyileştirmek ve altın sektöründe yaygın olan kaçakçılık ve en kötü uygulamalarla mücadele etmek için

çalışmaktadırlar. Altın madenciliği faaliyetlerinde cıva kullanımını azaltmak ve mümkünse ortadan kaldırmak için önlemler almak için Sudan’da ulusal bir eylem planı başlatılmıştır. Bu plan, cıva kontrol ve geri kazanım teknolojilerini ve cıva içermeyen teknikleri benimseyerek Minamata Sözleşmesi Ek C’de listelenen en kötü uygulamaları ortadan kaldırmayı, madencilerin yaşam ve çalışma koşullarının iyileştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.



Şekil 2.10. Sudan’ın altın sektöründe kaçakçılık sorunu ve üretim kalitesinin düşüklüğü (URL-9, 2020)

2.2.5. Siyanürleme Prosesi

Altın madenciliği endüstrilerinde geçtiğimiz yüzyılda verimliliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle siyanür liçi küresel altın üretiminin% 83’ünden fazlasının üretiminden sorumlu olarak en yaygın kullanılan liç işlemi olmuştur (URL-1, 2017). Olağanüstü kimyasal direnci nedeniyle altını kolayca çözebilen reaktifleri (çözücüleri) bulmak kolay değildir. Siyanür teknolojisi, cevherin sulu bir siyanür çözeltisi içinde çözülmesini içerir. Bu çözelti, metallerin çözünmesi için alkalın (pH-11) olmalı ve havalandırılmalıdır, çünkü NaCN ve KCN şeklinde kullanılan siyanür tuzları asit ve zayıf alkalilere birleştiğinde (pH<9) yada suda çözündüğünde HCN gazı çıkar (Küçük, 2007). Metaller üzerinde hiçbir çözücü etkisi olmayan HCN gazı, toksik ve havadan hafif olup kolayca yayılma özelliğine sahiptir. Zehirli olan bu gaz, 2,5 ppm dolayında bazı etkiler göstermektedir. 100-200 ppm alındığında 1 saat içinde ölümlere sebep olurken 300 ppm dolayında alındığında ani

ölümlere neden olmaktadır. Siyanür liçi tesislerinde HCN oluşması sağlığa zararlı olduğundan istenmemekte ve kireç ilavesiyle pH 10,5'un üzerinde ayarlanmaktadır (Küçük, 2007; Eksteen vd., 2016). Siyanür iyonları, altın ile ve sadece altınla ($4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$) değil aynı zamanda ona eşlik edebilecek gümüş, bakır, cıva ve diğer metallerle (Zn, Ni, Co) de kararlı kompleksler oluştururlar. Bu kararlı kompleksler, aktif karbon ile çözeltiden adsorbe edilir (Georges, 2006).

Metallerin ekstraksiyonunda, genel olarak kullanılan siyanür molekülleri siyanür tuzları (NaCN, KCN) şeklindedir. Bu siyanür tuzları sulu bir ortamda çözünür. Bu çözünme alkali bir ortamda ($\text{pH} > 11$) meydana gelirse, siyanür iyonu (CN^-) bir katyon (Na^+ veya K^+) serbest bırakılarak oluşturulur. Fakat $\text{pH} < 9.3$ ise, siyanür iyonu (CN^-) hidrojen iyonu (H^+) ile reaksiyona girerek hidrojen siyanür (HCN) gazı oluşumuna neden olmaktadır (2.2) (BRGM/RP, 2013).



Hidrojen siyanür (HCN), siyanürün en toksik şeklindedir. Siyanür iyon tutuculuğundan dolayı, metalik molekülleri harekete geçirip oksijen tüketimine neden olur. Böylece oksijen kullanan canlılarda zehirlenmeye neden olur.

Altınla birlikte gümüş, bakır ve cıva minerallerinin bulunması, altın cevherlerinin siyanürlenmesi sırasında, altın ekstraksiyonu düşük, siyanürün yüksek tüketimi ve desorpsiyon süreçleri sırasında altının geri kazanımı üzerinde istenmeyen etkiler gibi birçok zorluğa neden olduğu bilinmektedir. Siyanür ayrıca pahalı bir reaktiftir, bu nedenle bakır gibi daha düşük değerli metalleri (ve daha az gümüş için) kullanmak, sadece liç işlemi için değil, aynı zamanda desorpsiyon etkileri nedeniyle (örn., Aktif karbon adsorpsiyonu, atık arıtımı gibi durumlarda altın ile rekabet) ekonomik değildir (Eksteen vd., 2016)

2.2.6. Amalgamlama Atıklarından Siyanür ile İşlenmesi

İlkel altın madenciliği faaliyetlerinde, amalgamasyon adı verilen zenginleştirme işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu eski süreç son derece verimsizdir ve tipik olarak altının %30'undan daha azı geri kazanır (Arslan, 1999). Altının bu düşük geri kazanımı nedeniyle, ikincil bir altın madenciliği yöntemi çok gereklidir. Altın açısından zengin ve Hg ile

kirlenmiş atıklara uygulanan siyanür liçi ile Hg yaklaşık %90 verimle kazanılmıştır (Kantarıcı, 2020). Bu işlemde cıva-siyanür $\text{Hg}(\text{CN})_2$ komplekslerinin yanı sıra $\text{Au}(\text{CN})_2$ ve $\text{Ag}(\text{CN})_2$ kompleksleri vb oluşacaktır (Sharp, 1976). Ancak oluşan $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kompleksi güçlü bir siyanür kompleksidir ve Ag, Cu, Fe ve Zn'den daha karardır (Tablo 2.4). Suda yaşayan organizmalar için potansiyel olarak biyolojik olarak kullanılabilir olduğu kanıtlanmış olan Hg'nin çözültiden ve maden atıklarından uzaklaştırılması özellikle zordur (Matlock vd., 2002; Coles ve Cochrane, 2006; Gabby, 2013).

Tablo 2.4. Metal iyonlarının siyanür ile kompleksleri ve iyonlaşma sabitleri (Atak, 1990).

Metal - Siyanür Kompleksleri	İyonlaşma sabitleri
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$4,0 \times 10^{-42}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^{2-}$	$5,0 \times 10^{-39}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,0 \times 10^{-35}$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$	$2,0 \times 10^{-24}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^{2-}$	$1,8 \times 10^{-19}$
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-18}$

$\text{Hg}(\text{CN})_x$ kompleksinin oluşumu, pH ve siyanür konsantrasyonlarının bağlıdır. Siyanürleme çözültülerinde HgCN^+ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ ve/veya $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ gibi bir takım kararlı siyano-cıva kompleksleri oluşturulabilir (Ahern, 2015). Reaksiyonlar (2.3, 2.4, 2.5, 2.6) aşağıda gösterilmiştir;



Yukarıdaki reaksiyonlara bakıldığında, Hg'nin çözünmesi için gerekli siyanür konsantrasyonunun Au'ninkinden çok daha yüksek olması gerektiğini gösterir. Bu nedenle, bu tür altın cevherinin çözündürülmesi için aşırı siyanür kullanılması gerekecek ve siyanür tüketiminin artmasına neden olacaktır. $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 'nin de aktif karbon (AC) üzerinde adsorbe edilmesi muhtemeldir. Böylece, AC'deki aktif bölgeleri işgal etmek için $\text{Au}(\text{CN})_2$ ile bir rekabet oluşur (Marsden ve House, 2006). Altın siyanürleme işleminde cıvanın çözünmesi, liç işleminden sonraki işlemlerde (saflaştırma/çözültiden geri kazanım işlemleri) olumsuz etkilere neden olmakla kalmaz, aynı zamanda sonraki altın geri kazanım işlemlerinin verimini de azaltır (Marsden ve House, 2006). Çalışmalar, kararlı Hg-CN kompleksleri bakımından zengin altın işleme atıklarının herhangi bir işleme olmaksızın madenleri çevreleyen su havzalarına boşaltılmasının ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açabileceğini göstermiştir (Veiga ve Hinton, 2002; Sousa ve Veiga, 2009). Bu nedenle, çevreye salınmadan önce atıklardaki cıvayı ayırmak veya stabilize etmek için ek işlemler yapılması zorunludur (Staker vd., 1984; Kantarcı, 2020).

2.2.7. Cıvanın Siyanürleme Prosesi Üzerine Etkileri

Atıkların veya cevher artığının yeniden işlenmesinde siyanür liçinin uygulanabileceği belirtilmektedir. Stokiyometrik olarak bakıldığında; cıvanın çözünmesi için altın ile kıyasladığında 2 katı siyanür gerekmektedir. Bu nedenle siyanür tüketiminin artmasına neden olacaktır. Ayrıca kirliliğe sebep olan cıvanın siyanür liçi esnasında cevherdeki çözünmesi, liç işlemini takip eden proseslerde (çözelti saflaştırma/kazanım süreçlerini) olumsuz etkilere neden olmaktadır. Adsorpsiyon, desorpsiyon, elektroliz ve döküm işlemlerinde cıvanın olumsuz etkileri görülemekte ve işlem adımlarını zorlaştırmaktadır. Aktif karbon rejenerasyon işlemlerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Ayrıca cıvanın altın ve gümüş külçesinden ayrılması için de ilave işlem adımları gerektirmektedir (Staker vd., 1984).

Minamata Sözleşmesine göre, bu atığın siyanürlenmesi sonucunda siyanür, altınla aynı şekilde cıva ile bir kompleks oluşturmaktadır. Bu CN/Hg kompleksi çevreye daha hızlı bir şekilde hareket eder ve yayılır (UNEP, 2013a). Çevresel açıdan oldukça zararlı olan cıva mobilize edilir ve çevreye daha hızlı yayılır. O yüzden siyanür liçi işleminden önce atıklardaki cıvanın önceden giderilmesi önemlidir (Zagury vd., 2004).

2.2.8. Siyanür Kullanımının Yasaklanmış Olması

Cıva ile kirlenmiş bu atıklardan siyanür liçi ile altın kazanımı Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) liderliğinde “Cıvaya İlişkin Minamata Sözleşmesi” gereğince yasaklanmıştır. Sözleşme kapsamında, ülkelerin 2020 yılına kadar bazı cıva içeren ürünlerin üretim, ithalat ve ihracatını yasaklamaları ve bunlara ilişkin atıklarını etkin bir şekilde bertaraf etmeleri, kullanılan cıva miktarını ve salımlarını azaltmaya yönelik stratejiler oluşturmaları ve büyük endüstriyel tesislerden kaynaklanan emisyonları ve salınımları azaltmak için belirli zamanlar dâhilinde yeni açılacak tesislerde mevcut en iyi teknolojileri kullanmaları ve mevcut tesisler için ise belirli bir plan çerçevesinde emisyonlarını azaltmaları zorunlu hale getirilecektir. Minamata Sözleşmesi 128 ülke tarafından imzalanmış, 12 ülke tarafından kabul edilmemiştir. Bu sözleşme, 20.yy ortalarında Japonya’nın Minamata kentinde cıva ve cıva bileşikleriyle bunlara ait atıklardan kaynaklı meydana gelen cıva zehirlenmesi nedeniyle oluşturulmuştur.

Ayrıca, altın kazanımında yaygın olarak kullanılan siyanürleme prosesi neticesinde var olan sorunlardan dolayı cıvalı cevherler ve atıklar bu sözleşme gereğince kapsam dahilindedir. Çünkü altın için güçlü bir reaktif olan siyanür, cıva için de eşit derecede güçlüdür (Miller vd.,1995). Siyanürleme işlemi sırasında %85-90 civarında altın çözünürken, tipik olarak %10-30 civarında da cıvanın çözündüğü belirtilmektedir (Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984; Gabby, 2013). Bu durum Hg’nın cevherde bulunan şekline göre değişmekte olup bazı çalışmalarda Hg çözünmesi yaklaşık %90’dur (Kantarıcı 2020). Sharpe (1976)’ye göre cıva, siyanür ile oksidasyon sonucu $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ve $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksini oluşturur (Diaz vd., 1993; Miller vd., 1995). Siyanür; altın, gümüş, bakır ve demir gibi elementlerle de kompleksler oluşturur, ancak suda çözünür cıva-siyano kompleksleri, en kararlı olanlardandır ve özellikle de maden atıklarından uzaklaştırılması zordur (Boyle ve Smith, 1994; Matlock vd., 2002; Coles ve Cochrane, 2006; Gabby, 2013). Sonuç olarak; siyanürleme ile çevresel olarak zararlı olan cıva mobilize edilir ve çevreye daha hızlı yayılır.

2.3. Altının Liçi İçin Siyanüre Alternatif Çözümler

Siyanürleme ile altın kazanım işlemi, cevherden veya konsantreden altın kazanmanın ana yöntemidir. Yeni Zelanda’da Cluen Mine madenimde ilk siyanür tesisi kurulduğu 1889’dan beri artarak kullanılmaya devam etmektedir. Siyanürleme işlemi, yüksek kazanım

oranı ve cevherin yapısına uyum özelliklerine sahiptir. Ancak siyanür, yüksek derecede zehirli yapısı nedeniyle üretimi, taşınması, depolanması, kullanılması ve siyanür içeren atıkları çevre ve insan sağlığı için büyük tehdit oluşturmaktadır. Yığınla süzülen siyanürlü sular, yüzey suyu, yeraltı suyu ve toprak için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Günümüzde çevrenin korunmasına daha fazla önem verilmekte ve siyanür kullanımı giderek kısıtlanmaktadır.

Altın üretim endüstrisinde sodyum siyanürün uygulanmasıyla ilişkili olumsuz etkiler ve çevresel zorluklar, altının liçi için siyanüre alternatif reaktiflerin geliştirilmesi ile ilişkili görünen çok sayıda araştırmaya yol açmıştır. Buna ek olarak, özel şirketler, araştırma kurumları ve ticari metalürji laboratuvarları tarafından kolayca erişilemeyen çalışmalar da yapılmaktadır. Altın liçi için siyanüre alternatif olarak en yaygın olarak kullanılan reaktifler şunlardır: tiyoüre, tiyosiyanat, tiyosülfat, kral suyu, halidler, amonyak ve bakteriler (Hilson ve Monhemius, 2006; Aylmore, 2005). Fakat siyanüre alternatif olarak kullanılan mevcut reaktiflerle ilgili gerek toksiklikleri gerekse ekonomik olmayışları, geri kazanılabilirliğinin olmaması ve kararlı olmaması gibi birçok zorluk ortaya çıkmıştır. Bu nedenle mükemmel bir reaktif ekonomik olmalı, çoğu cevher türüne uygulanabilir, güvenli bir şekilde taşınabilir, kullanılabilir ve detoksifikasyonu veya geri dönüşümü kolay olmalıdır (Aylmore, 2005; Breuer ve Jeffrey, 2000; Kyle vd., 2012; Tanda, 2017).

2.3.1. Tiyosülfat

Tiyosülfat iyonlarıyla altının çözünmesi mümkün olmasına rağmen çözünme yavaş olduğu için katalizörler (bakır, amonyak) eklenerek hızlandırılabilir. Bu iyonlar siyanür iyonlarından daha az zararlıdır. Ancak yüksek reaktif tüketimi vardır, bu da onu çok pahalı bir işlem haline getirir. Bununla birlikte, siyanürlenmesi daha az verime sahip olan karbonat ve bakır bakımından zengin cevherlerin işlenmesi durumunda tiyosülfat, siyanür yerine kullanılabilme potansiyeli kazanabilmektedir (Eksteen ve Oraby, 2016).

2.3.2. Tiyoüre (veya tiyokarbamid)

Tiyoüre ($CS(NH_2)_2$), hızlı altın çözünme kinetiği, yüksek kazanım oranı (%99'a ulaşabilir) ve daha düşük çevre ve sağlık riski oluşturması nedeniyle siyanüre potansiyel bir

alternatiftir. Ana dezavantajı, çözeltideki oksidasyonuna bağlı yüksek reaktif tüketiminde yatmaktadır (Chandra ve Jeffrey, 2004).

2.3.3. Halidler

İyot ve bromin, altının güçlü oksitleyicileridir ve halojenli bileşikler oluşturarak çözünmesini sağlar. Bununla birlikte, bu ürünlerin kullanımıyla ilgili zorluklar, yüksek maliyetleri ve sundukları sağlık tehlikeleri nedeniyle, bu kimyasal bileşikler hiçbir zaman endüstriyel ölçekte kullanılmamıştır (Hilson ve Monhemius, 2006). Klorür iyonları altını bir asit ortamında çözer ve klorlu komplekslerin oluşumu ile okside eder. Bu işlem, % 100'e yakın çok yüksek altın çözünme verimlerine izin verir. Klor son derece aşındırıcı ve toksik bir gazdır. Kullanımı çevresel ve sağlık etkileri nedeniyle kısıtlıdır.

2.3.4. Kral Suyu

Kral suyu bir nitrik asit (1/4) ve hidroklorik asit (3/4) karışımıdır. Ekstraksiyon oranları birkaç saat içinde %100'e ulaşabilir. Kral suyu cıva, platin vb. metalleri de çözer (Göknelma vd., 2016). Son derece aşındırıcı ve kararsız bir reaktif olduğu için endüstriyel ölçekte çok az kullanılır.

2.3.5. Tiyosiyanat

Tiyosiyanat iyonları (SCN^-) siyanür iyonlarından (CN^-) daha az zararlıdır, ancak süreçleri demir gibi bir oksidan eklenmesini gerektirir. Ayrıca pH 1 ve 2 arasında çalışır ve liç çözeltisinin sıcaklığının arttırılmasını gerektirir ($60^\circ C$). Altın ekstraksiyon oranı optimal koşullarda % 95'e ulaşabilir ve çözünme kinetiği tiyoüre ile benzerdir (Hilson ve Monhemius, 2006).

2.3.6. Amino Asitlerin Altın Liçinde Kullanımı

Son zamanlarda alternatif reaktiflerle altının çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalar, amino asitlerin (glisin, alanin vb.) altın, gümüş ve bakır çözünmesinde etkili bir şekilde

kullanılabileceğini göstermiştir (Oraby ve Eksteen, 2014; Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2015b; Eksteen ve Oraby, 2016; Eksteen vd., 2016; Oraby vd., 2017; Eksteen vd., 2017; Tanda, 2017; Tanda vd. 2017a; Tanda v.d, 2017b; Tauetsile vd., 2018a; Tauetsile vd., 2018b; Tanda vd., 2019, Altınkaya vd., 2020). Amino asitler, yaygın oluşumları nedeniyle en ilginç metal bağlayıcılar arasındadır ve oksijen, nitrojen ve bazen kükürt atomları yoluyla çok çeşitli metallerle koordine edebildikleri söylenir (Degens, 1965, Saxby, 1973'den). Altın ve bakır liçinde en yaygın olarak kullanılan amino asit türü glisindir. Glisin, bir karboksilik asit ve bir amin grubu içeren basit bir amino asittir. Glisinin kimyasal formülü $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 'tır (Aksu ve Dolye, 2001; Tanda, 2017).

Alkali glisin-peroksit sisteminin altın çözündürülmesinde kullanılmasının faydaları Tablo 2.5'te verilmiştir (Eksteen ve Oraby, 2015, Eksteen vd., 2017).

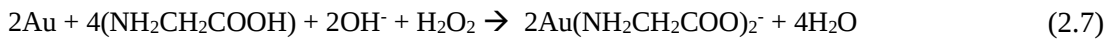
Tablo 2.5. Alkalın glisin peroksit sisteminin faydaları (Eksteen ve Oraby, 2015, Eksteen vd., 2017)

Pirit çözünmez	Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Pd, Cd, Ni, Co için yüksek afiniteye sahiptir
Fe, Mn, Cr, Mg, Al, Si için minimum çözünme sağlar	Kükürt içermeyen gang minerallerinde seçicidir
Çevreye zararsızdır	Tekrar kullanım ve kazanım potansiyeli vardır
Yaygın olarak uygulanabilir	Seyreltilmiş ve yoğunlaştırılmış modlar altında çalışır
Reaktif Maliyet ~ USD1.75 / kg	Enzimatik / biyolojik olarak parçalanabilir
pH salınımı yoktur, Basit kimyası vardır	Geniş sıcaklık, asit-baz ve redoks aralığında kararlıdır
Toksik olmayan bir reaktiftir	Elemental kükürt, silika jel ve jarosit yoktur
Cu-glisinat iyi bir oksidanttır	Termal olarak kararlı ve uçucu değildir
Yerel olarak üretilir	Yapı malzemeleri için uçucu malzeme
Aktif karbon ile yüksek adsorpsiyona sahiptir	AARL tipi elüsyon kolaylığı vardır
Karbon adsorpsiyonu kullanılarak geri kazanılabilir	Taşınabilirlik ve lojistik, ticaret kısıtlaması yoktur
Çeşitli liç yöntemlerine uygulama	Yerinde Liç, Bulk Liç, VAT Liç, Tank Liçine uygundur

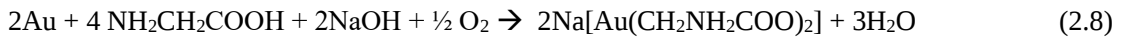
Bu reaktiflerin toksik olmamasının yanı sıra, cevherden altın veya gümüşün kazanılabilmesi önemli bir avantajdır. Ek olarak, organik reaktif liç işleminin geleneksel

siyanürleme proseslerinden önemli ölçüde farklı işleme koşulları gerektirmemesi, altın reaktif kompleksin yüksek stabilitesi ve solüsyondan seçici kazanım potansiyeline sahip olması önemini ortaya koymaktadır (Exteen and Oraby, 2015, Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2015b; Eksteen ve Oraby, 2016; Oraby vd., 2017; Eksteen vd., 2017; Tanda, 2017, Altınkaya vd., 2020).

Glisin altın ile $\text{Au}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2^-$ şeklinde güçlü bir kompleks oluşturur. Alkali glisin çözeltilerinde (pH 12 ve 60°C) altın çözünmesinin stokiyometrisi Denklem 2.7’de verilmiştir (Oraby ve Eksteen, 2015b).



Altının çözündürülmesi ve çöktürülmesi işlemleri ortamın pH’sı, sıcaklığı ve redoks koşulları ve metalik altını iyonik altına dönüştürebilen oksidan varlığına bağlıdır. Bu nedenle, alkali ortamda peroksitlerin varlığında altının çözünmesinin daha yoğun olduğu bulunmuştur (Korobushkina vd., 1983). Altının çözünmesinde oksidan varlığının alkali ortamda ekstraksiyon etkinliğini artırdığı bildirilmiştir (Eksteen ve Oraby, 2015). Alkalın ortamda Au ve $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, aşağıdaki Denklem 2.8’e göre çözünmektedir (Jingrong vd., 1996).



Amino asitlerin kullanıldığı araştırmaların hedeflenen metal türü ve kullanılan amino asit türü gibi özelliklerine göre özeti Tablo 2.6’da verilmiştir. Glisin kullanımı ile bakır ve/veya değerli metallerin kazanımına yönelik patent alınmıştır (Eksteen ve Oraby, 2016). Ayrıca, düşük tenörlü cevherler, cevher konsantreleri, cevher ara ürünleri veya metalürji endüstrisinden gelen elektro-rafiner çamurları, cüruf, matlar ve cüruflar, detoksifikasyon ve temizleme atıkları içerisindeki değerli (precious) ve kalkofil (chalcophile) metallerin; stabil geçiş metalleri (transition metal) ile siyanür, karboksilik asit ve EDTA gibi reaktiflerin oluşturduğu reaktiflerin yardımı ile amino asit türü reaktiflerle çözündürülebileceği üzerine yeni bir patent başvurusu yapılmıştır (Eksteen ve Oraby, 2019). Ayrıca, 2018 yılında Maden ve Proses Çözümleri (MPS) ve Hazen Araştırma arasına yapılan anlaşmaya göre, glisin liç

prosesinin test edilmesi ve pilot testleri için araştırmalar başlamıştır. Bu araştırmalar, yöntemin ticarileşebileceğinin önemli bir göstergesidir.

Kawahara vd. (1979) tarafından yapılan bir çalışmada metalik cıvanın çeşitli amino asitlerin sulu çözeltilerinde çözüldüğünü ve bu çözünmenin amino asitlerin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu gösterdi. Özellikle SH radikallerine sahip amino asit, yani özellikle L-sisteinin, çözünürlüğü önemli ölçüde hızlandırdığını gösterdi. Aynı çalışmada çözünmenin hızını çözeltildeki inorganik tuzların hızlandırdığı ve pH ile değiştiği de gösterilmiştir. Amalgamlardan çözündürme üzerine yapılan çalışmalar ise genellikle dental amalgamların in vivo testleri için yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle yapay tükürük solüsyonları, %0,9 NaCl solüsyonu (salin solüsyonu) ve distile su kullanılmıştır. Yapay tükürük solüsyonları inorganik tuzlar, amino asitler, vitaminler ve diğer organik bileşikler karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada yapay tükürüğün salin çözeltisinden yedi kat daha yüksek bir cıva çözünmesi gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar tükürük salgısında bulunan amino asitlerin bu çözünmeden sorumlu olduğunu göstermiştir (Takahashi vd., 1989; Marek, 1993) tarafından yapılan elektrot potansiyelinin dental amalgamın matris fazından cıva çözünme hızı üzerindeki etkisi araştırıldığı bir başka çalışmada ise da Ag-Hg amalgam örnekleri sentetik tükürükle maruz bırakıldığında çözülmüş cıva miktarının -0.6 ve -0.1 V (SCE) arasında potansiyelden bağımsız bir çözünme oranı gösterdiği ve potansiyel yükseldiğinde ise keskin bir şekilde çözünmenin arttığı gösterildi. Aynı çalışmada amalgamda bulunan kalayın bu film tabakası oluşturarak çözünmeyi engelleyici bir rol üstlendiği de gösterilmiştir. Literatürde konu üzerinde başka bir yayına rastlanılmamıştır.

Bu literatür çalışmaları, glisin liçinin altın liçi için alternatif bir yöntem olabileceğini göstermektedir. Fakat bu organik reaktiflerin kullanıldığı liç sistemlerinde çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan cıva (Hg) çözünürlüğü, Hg içeren cevherlere uygulanabilirliği ve liç sonrası mobilize olabilecek Hg'nin çözeltilerden kazanımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle; bu çalışmada kullanılacak olan yüksek Hg içeriğine sahip amalgam atıklarından amino asitler ile altın kazanımında Hg'nin liç performansı üzerine herhangi bir etkisinin olup olmadığı bilinmemektedir.

Ağır metal kirliliği, birçok altın cevherlerinde Hg'nin bulunması, ilkel madencilik faaliyetleri sonucu oluşmuş olan ve önemli ölçüde altın ihtiva eden amalgam atıklarının miktarının çok olması nedeniyle cıvanın organik reaktiflerle çözümlenebilirliğinin ve yüklü çözeltilerden uzaklaştırılabilirliğinin araştırılması da oldukça önemlidir.

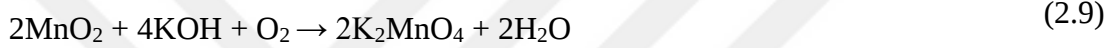
Tablo 2.6. Amino asit liçi üzerine yapılan çalışmalar

Metal	Yapılan çalışmalar
Au	Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2015b; Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby ve Eksteen, 2016; Oraby vd., 2017; Tanda, 2017; Kantarcı vd., 2018; Oraby vd., 2019; Oraby vd., 2020; Li vd., 2020; Altınkaya vd. 2020; Barani vd., 2021
Ag	Oraby vd., 2017; Kantarcı vd., 2018; Li vd., 2020; Barani vd., 2021,
Cu	Oraby ve Eksteen, 2014; Oraby ve Eksteen, 2016; Eksteen vd., 2016; Tanda vd. 2017b; Eksteen vd. 2017, Oraby vd, 2017; Tanda, 2017; Nicol, 2018; Shin vd, 2019; Han vd, 2020; Li vd, 2020; Khezri vd., 2020; Barani vd., 2021; Li vd, 2021; Chen vd., 2021
Diğer (Co ,Ni, Zn, Cd ,Li, Mn, Mg, Al, Fe, Pb, Sn, Ca, Si, As)	Nayaka vd., 2016; Chen vd, 2021; Eksteen vd. 2020; Rodriguez-Torres vd., 2000; Eksteen vd. 2020; Chen vd, 2021; Li vd, 2020; Rodriguez-Torres vd., 2000; Li vd, 2020; Barani vd., 2021; Oghabi vd., 2020; Chen vd, 2021; Li vd, 2020; Oraby vd., 2019; Shin vd, 2019; Barani vd., 2021; Chen vd, 2021; Li vd, 2021
Kullanılan malzemeye (mineral/cevher/atık) göre yapılan çalışmalar	
Bakır mineral/cevher	Eksteen vd., 2016; Tanda, 2017; Tanda vd. 2017b; Eksteen vd. 2017; Nicol, 2018; Khezri vd., 2020; Shin vd, 2019
Altın/alaşım/cevherleri	Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2015b; Oraby vd., 2017; Kantarcı vd., 2018; Oraby vd., 2020; Altınkaya vd. 2020
Diğer cevherler/konsantreler (sülfür, superjen, paleochannel, polimetal, altın/bakır konsantre)	Oraby ve Eksteen, 2014; Oraby ve Eksteen, 2016; Barton vd., 2018; Oraby vd., 2019; Barani vd., 2021, Eksteen vd. 2020
Elektronik Atık	Han vd, 2020; Li vd, 2020; Li vd, 2021
Lityum iyon batarya	Chen vd., 2021
Elektro galvanizasyon çamuru	Rodriguez-Torres vd., 2000;
Farklı amino asitlerin (Glisin, Histidin, Alanin) kullanımına göre yapılan çalışmalar	
Eksteen ve Oraby, 2015	
Glisin+Reaktif Liçi uygulaması	
Glisin+Siyanür	Oraby ve Eksteen, 2015a; Oraby ve Eksteen, 2016; Oraby vd., 2017; Tauetsile vd., 2019a; Tauetsile vd., 2019b; Deng vd. 2019, Deng vd. 2020; Altınkaya vd., 2020; Barani vd., 2021
Glisin+Amonyum Klorid	Nicol, 2018

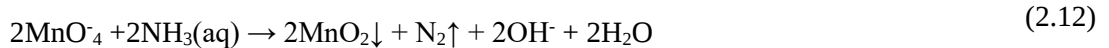
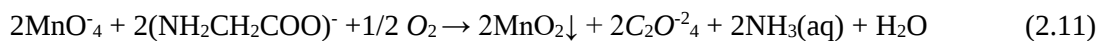
Tablo 2.6'dan görüleceği üzere; amino asit liçi ile metal kazanımına yönelik yapılan bu çalışmalarda ve alınan patentlerde pek çok metal (Au, Ag, Cu, Co, Ni, Li, Zn, Cd, Mn,

Mg, Al, Fe, Pb, Sn, Ca, Si, Al) çözündürülmesi hedef alınmıştır. Fakat çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan cıva (Hg) çözünürlüğü, Hg içeren cevherlere uygulanabilirliği ve liç sonrası mobilize olabilecek Hg'nin çözeltilen kazanımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Potasyum permanganat gibi başka bir oksitleyicinin, alkali bir glisin çözeltisinde metal çözünmesine etkisi de incelenmiştir (Oraby vd., 2020). Potasyum permanganat çok iyi bir oksidandır, Denklem 2.9'a göre potasyum manganat üreten erimiş bir mangan dioksit (MnO_2) ve potasyum hidroksit (KOH) karışımının hava oksidasyonu ile üretilir (Popoff, 1919; Garcia ve Manuel, 1991). Daha sonra potasyum manganat, Denklem 2.10'a göre potasyum permanganat verecek şekilde 60 °C'de elektroliz ile ayrıştırılır.



Literatürde potasyum permanganat, organik türlerin oksidasyonu için laboratuvarlarda ve çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan etkili bir oksidan olarak kullanılmaktadır (Stewart ve Wiberg, 1965; P'erez-Benito vd., 2012; Fawzy ve Musleh, 2014; Jose vd., 2005). Potasyum permanganat, altın cevherinin glisinasyonunda oksidan olarak kullanılmıştır (Oraby vd., 2020). Glisin gibi organik türlerin oksidasyonunda etkili bir oksidan olarak bulunduğu için (Halligudi vd., 2000; Insausti vd., 1992), bir glisinasyon sürecinde, Denklem 2.11'e göre glisinin permanganat tarafından oksidasyonu olacaktır. Oraby vd (2020), glisinat iyonu ve permanganat arasındaki reaksiyonun oksalat ve amonyak gibi kimyasalların oluşumuna yol açabileceğini bildirmiştir. En sonunda, Denklem 2.12'de gösterildiği gibi nitrojen oluşturmak için permanganat varlığında oksitlenebilir. Oksalat, Denklem 2.13'te gösterildiği gibi karbon dioksit üretmek üzere oksitlenir. Ve son olarak, Denklem 2.14'e göre bir oksijen indirgeme reaksiyonu da olacaktır.

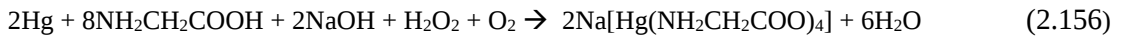
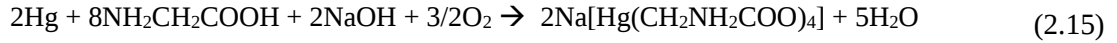




Permanganat tarafından glisinat iyonunun oksidasyonu, altın, gümüş ve diğer birçok metalin kompleks yapıcı maddesi olan glisin kaybına yol açabilir. Bu nedenle liç işleminde glisin ve permanganat arasındaki oran dikkatlice değerlendirilmelidir. Ortamda kalan serbest glisinin metallerle kompleks yapmasına izin vermek için permanganattan daha fazla glisin olmalıdır. Amalgamasyon atıkları için, Au, Ag, Hg ve Cu gibi metallerle reaksiyon nedeniyle glisin ve permanganat tüketimi aşırı olabilir.

Bu çalışmamızın temel hipotezleri ise, amalgamlama atıklarında bulunan cıvanın da amino asitlerin oluşturduğu ligantlarla bağ kurarak çözünebileceği, çözünen bu cıvanın inorganik reaktiflerle (Na_2S) çöktürülerek ayrılabilmesi veya aktif karbona adsorbe edilebileceği ve sonrasında da seçimli olarak sıyrılarak ayrılabilmesidir.

Ön test denemelerinde amalgamlama atıklarındaki Hg'nin bir amino asit olan Glisin ile yüksek verimlerle çözünbildiği görülmüştür. Bir amino asit olan glisin için önerilen örnek çözünme reaksiyonları (2.15-2.16) aşağıda verilmiştir:



Bu amalgam veya atıklarından altının yanı sıra cıvanın yukarıda verilen reaksiyonlar uyarınca çözünerek elde edilmesi önermemizin temel noktasıdır. Böylece amino asit türü reaktiflerle amalgamlama atıklarından altının yanında cıva da çözündürülecek ve çevresel olarak önemli bir kirleticiden kurtulabilecektir. Bu çalışmada, amino asit kullanılarak cevherde bulunan cıvanın da altınla birlikte verimli bir şekilde çözündürülmesi araştırılacak olup literatürde bir örneği bulunmamaktadır.

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, tezin amaçlarına ulaşmak için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca kullanılan numuneler, reaktifler ve ekipmanlar hakkında bilgi verilmiştir (Tablo 3.1 ve 3.2). Başlangıç olarak, cevherin tane boyutunun analizi, cevheri oluşturan elementlerin kimyasal analizini ve detaylı bir mineralojik analizi içeren karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ardından gravite ile konsantr elde edilebilirlik testleri yapılmıştır. Örnek üzerine öncelikle siyanür liç testleri gerçekleştirildikten sonra glisin liç testleri detaylı olarak araştırılmıştır. Bu testlerde örnek içerisinde bulunan altının yanında cıvanın da yüksek verimlerle çözündürülmesi amaçlanmıştır. Liç verimi üzerine etkili olabilecek parametreler detaylı olarak araştırılarak optimum deney şartlarına ulaşılmaya çalışılmıştır. Cıva için ilk kez organik asitlerle çözündürme çalışması yapılmış olması nedeniyle çözünme denklemi önerilmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Örnek Hazırlama

Deneylerde kullanılmak üzere Sudan'daki ilkel madencilik faaliyetlerinin uygulandığı bir altın madeninin atıklarından temsili bir şekilde 15 kg numune alınmıştır. Laboratuvarında, bazı bitki ve plastik döküntüler ayıklandıktan sonra örnek homojenize edilmiş, numune bölücü (riffle) ve otomatik (Haver RPT) döner numune bölücü ile deneylerde kullanılabilecek miktarlarda numuneye ayrılmıştır (Şekil 3.1 ve 3.2). Son olarak numuneler liç testleri, mineralojik ve kimyasal analizler sırasında kullanılmak üzere plastik poşetlerle paketlenmiştir.



Şekil 3.1. Numune bölücü



Şekil 3.2. Otomatik döner koni numune bölücü (Haver RPT)

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol.Ağ.(g/mol)	Saflık (%)	Marka
Hidroklorik asit	HCl	1L= 1,19 kg	37	Sigma-Aldrich
Nitrit asit	HNO ₃	1L= 1,39 kg	65	Merck
Hidroflorik asit	HF	20	38-40	Merck
Oksalit asit	C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	126,07	99	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	40	97	Sigma-Aldrich
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	74,09	96	Merck
Sodyum siyanür	NaCN	49	95	Merck
Sodyum tetrahidridoborat	NaBH ₄	37,83		Kimetsan
Glisin	C ₂ H ₅ NO ₂	75,07	99	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	1L= 1,13 kg	34-36	Merck
Potasyum permanganat	KMnO ₄	158,03	99	Merck
Bakır sulfat	CuSO ₄ . 5H ₂ O	249,69	99	Sigma-Aldrich
Gümüş Nitrat	AgNO ₃	169,87		Sigma-Aldrich
Fenolftalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,32	99	Merck
Formaldehit	C ₇ H ₆ N ₄ O ₄	210,15	35	Merck
Rodanin (p-dimetil amino-benzil-rodanin)	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS ₂	264,4	98	Sigma-Aldrich
Standart Xppm Au	Au	1000 mg/L		Sigma-Aldrich
Standart Xppm Ag	Ag	1000 mg/L		Sigma-Aldrich
Standart Xppm Cu	Cu	1000 mg/L		Sigma-Aldrich
Standart Xppb Hg	Hg	1000 mg/L		Sigma-Aldrich
Oksijen	O ₂			

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Marka/Model
pH-metre	Hanna/HI 2211 pH/ORP Meter
Eh-metre	Hanna/HI 2211 pH/ORP Meter
Hassas Terazı	Precisa XT 6200C
Otomatik Döner Koni Numune Bölücü	Haver RPT
Tane Boyut Analiz Cihazı	Malvern Mastersizer (Hidro MU2000)
Nano Tane Boyut Analiz Cihazı	Zetasizer Nano Series Nano-ZS90
X-Işını Difraktometre (XRD)	PANalytical X’Pert3 Powder
Polarizan Cevher Mikroskobu	Nikon E200 POL
Motorize Tarama Sistemi	Clemex Vision
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)	JEOL JSM-6610 / Oxford X-act PentaFET Precision
Stereo Mikroskop	Leica MZ16
Mekanik Karıştırıcı	IKA RW 20 Digital
Manyetik Karıştırıcı	SH-5 Heating Stirrer
Masaüstü Santrifüj	NF400
Etüv	MMM Venticell
Orbital Çalkalayıcı	Wise Shake
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Frontier
UV/Vis Spektrometre	Perkin Elmer Lambda 25
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	Perkin Elmer/AAS Analyst 400
Soğuk Buhar Tekniğı	Perkin Elmer/FIAS100
Buzdolabı	Profilo BD2046W2NN/04 FD 9305 No-Frost Çift Kapılı Buzdolabı

3.2. Yöntem

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların yöntemleri özet olarak bu bölümde verilmiştir. Temel olarak Mineralojik tanımlama, kimyasal işlemler ve metal analizlerinden oluşan çalışmalara ek olarak araştırmalarda uygulanan deneysel tasarım metodolojisi hakkında da bilgi verilmiştir.

3.2.1. Mineralojik Analiz

3.2.1.1. Elek Analizi

Sudan'dan temin ettiğimiz numunemiz küçük tane boyutlara ($-300\ \mu\text{m}$) sahip bir atık olduğundan öğütülmemiştir. Numune kurutulduktan sonra elek analizi için yaklaşık 1000 gr'lık temsili bir örnekleme yapılmış ve sonra liç testinde kullanılmıştır. Cevherin karakterizasyon analizleri ve liç testleri için gerekli yeter miktarlarda örnekler hazırlanmıştır.

Elek analizi için, yaklaşık 1 kg kuru malzeme örneği alınmış ve bir miktar suyla karıştırılmıştır. Daha sonra karışımı art arda bir dizi ince elekten geçirilmiştir ve her bir boyut fraksiyonundaki ağırlık yüzdesini belirlemek için her bir elek üzerinde toplanan miktar kurutularak tartılmıştır (bkz. Tablo 3.1). Elek analizi 600, 300, 150, 75, 38 ve $20\ \mu\text{m}$ 'lik elek serisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir fraksiyonun yaş kimyasal çözündürme sonrasında altın ve gümüş içerikleri belirlenmiştir. Kalan kurutulmuş cevherin ürününden şahit numune ayrıldıktan sonra numune halkalı değirmende öğütülerek $-75\ \mu\text{m}$, $-38\ \mu\text{m}$ olarak iki farklı boyutta deneysel çalışma numuneleri hazırlanmıştır. Lazer tane boyut analiz cihazı (Mastersız) ile cevherin tane boyutunun analizi yapılmıştır (KTÜ Maden).

3.2.1.2. Cevher Mikroskobisi İncelemeleri

Temsili olarak önceden seçilmiş numunelerden parlak kesitler (25 kesit) hazırlanmıştır. Bu numunelere epoksi reçine dökülerek, sonra zımpara kağıtlar kullanılarak kademeli olarak parlatılmıştır. Son olarak, bu kesitler stereo mikroskop ve polarizan cevher mikroskobu ile detaylı olarak incelenmiştir.

3.2.1.3. XRD ve SEM-EDX Analizi

X-ışını difraktometre (XRD) ile karakterizasyon analizleri KTÜ Merkezi laboratuvarında yapılmıştır. RTE Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında SEM (taramalı elektron mikroskobu) altında ayrıntılı bir mineralojik analiz yaptırılmıştır.

3.2.2. Kimyasal Analiz

Cevher örneklerinin kimyasal analizleri akredite (ISO 9001:2000 sertifikalı) Acme Analytical Laboratories Ltd. (Kanada) laboratuvarında yapılmıştır. Au; Fire Assay–AAS ve Fire Assay–ICP-OES ile, Hg; Soğuk Buhar/AA veya ICP-MS ile, Pt ve Pd, Fire Assay–ICP-OES ile, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi ve Hg analizleri için Aqua Regia–ICP-MS çözündürme yöntemi kullanılmış olup, toplam kaya analizi ICP-OES/MS ile yapılmıştır. Burada majör ve minör elementlerin analizleri ICP-OES ile ve iz elementlerin analizleri ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sonrasında elde edilen pulp katı sıvı ayrımı, vakumla filtreleme yada santrifüjleme işlemi ile yapılmıştır. Elde edilen yüklü liç çözeltisinde Au, Ag ve Cu analizleri AAS alev teknolojisi ile yapılmış olup Hg analizleri FIAS-100 ile soğuk buhar tekniği ile yapılmıştır.

3.2.3. Ağır Ortam Ayırma Analizi

Yoğunluğa dayalı batırma/yüzdürme testleri, boyutundan bağımsız olarak tanelerinin en doğru şekilde ayrılmasını ve tanelerin dağılımını belirlemek için analiz edilebilecek fraksiyonlar üretir. Testler, sodyum politungstat (SPT), lityum heteropolitungstatlar (LST) veya bromoform gibi bir ağır sıvı ortam (HLS) kullanılarak gerçekleştirilir. Serbest altın kristallerini kuvars kristallerinden ayırmak ve serbest tanelerin gravite ile kazanılabilirliğini belirlemek için ağır ortamda yüzdürme batırma testleri gerçekleştirilmiştir. Sudan’dan gelen amalgamasyon atıklarının ağır ortam ayırma analizi $2,9 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığa sahip bromoform kullanılarak yapılmıştır. Testler elek analizi sonucunda elde edilen her boyut aralığındaki malzemeye ayrı ayrı uygulanmış, elde edilen ürünler metal içeriklerini belirlemek üzere ayrı ayrı analiz edilerek metal kazanım verimleri hesaplanmıştır.

3.3. Liç Deneyleri

Bu çalışmada, karıştırılmalı reaktörlerde farklı reaktifler ve oksidanlar ile çözündürme (liç) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

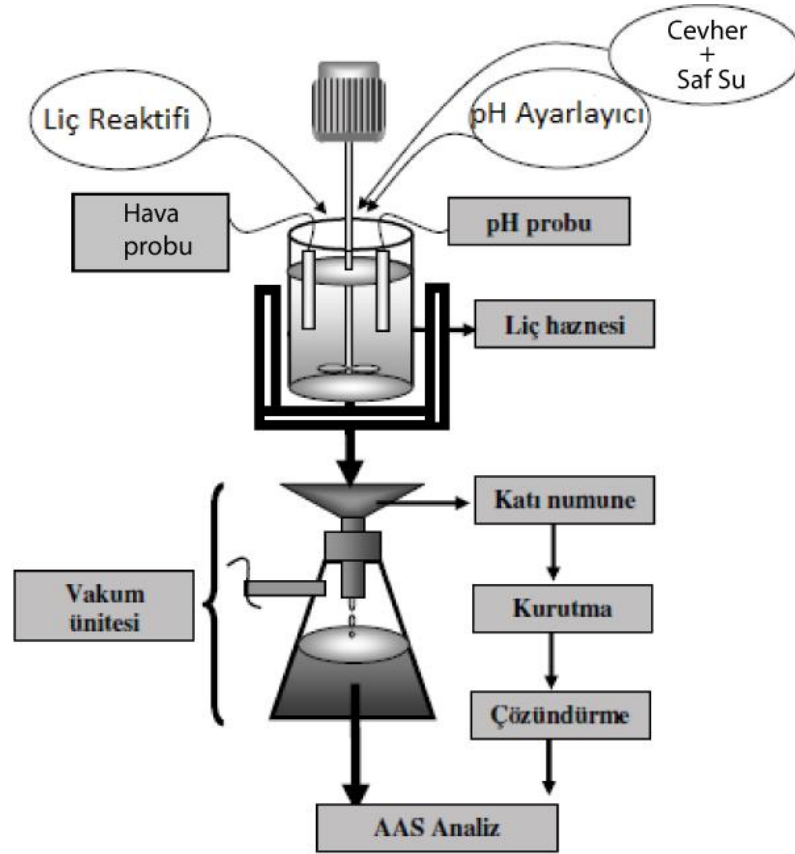
3.3.1. Siyanür Liç Deneyleri

Doğrudan Sudan amalgamlama atıklarından alınan besleme numuneleri ve elek analizinden elde edilen her bir boyut aralığındaki numuneler üzerinde siyanür liç testleri yapılmıştır. Analiz edilecek numune hazırlandıktan sonra belirlenen katı oranları (%50, %30, %20 katı vb.) esas alınarak liç çözeltisinin hacmi hesaplanmıştır. İstenilen CN konsantrasyonuna sahip liç çözeltileri hazırlamak için Sodyum siyanür kullanılmıştır. pH'ı ayarlamak için NaOH ve HCl veya HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Çözündürme için kullanılan çözeltinin pH'ı 11'e ayarlanmış olup reaktörlerde kullanılan karıştırma hızı 450 dev/dk. olarak seçilmiştir. Bir hava pompası tarafından ortama aktarılan hava debisi liç testleri sırasında 1,5 L/dk ve liç süresi 24 saattir (Tablo 3.3).

Tablo 3.3. Siyanür liç deney parametreleri

Reaktif Türü	Katı	NaCN
Reaktif Konsantrasyonu	g/L	1,5
pH (NaOH; HCl)		10,5 ±0,5
Oksitleyici türü		Hava
Oksitleyici miktarı	L/dk.	1,5
Karıştırma Hızı	dev/dk.	450
Pulp Katı Oranı	%	20-40
Sıcaklık	°C	23 ±2
Liç Süresi	saat	24
Tane Boyutu	mikron	(-38)-(+38-74)-(+74-150)-(+150-300)

Testler, mekanik karıştırıcılar üzerine yerleştirilmiş Pyrex beherlerde (400 ila 1000 mL) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3, siyanür liçinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.3. Siyanür liç deney düzeneği ve akım seması (Celep, 2011)

Liç çözeltisinden sabit zaman aralıklarında (1-3-6-12-24 saat) numuneler (5 mL) alınmıştır. Alınan ve tüplere yerleştirilen bu numuneler, berrak çözeltiler ve katı kalıntılar elde etmek için santrifüje gönderilmiştir. Katılar reaktöre geri döndürülmüş ve berrak çözeltiler ise AAS tarafından altın, gümüş ve cıva analizleri için soğutucuda saklanmıştır. Liç işleminde belirtilen aralıklarla çözeltideki serbest siyanür konsantrasyonu, siyanür tüketimini belirlemek ve eksilen miktarı ekleyerek sabit konsantrasyon şartlarını elde etmek için için bir gösterge olarak analiz edilmiştir. Analiz işlemi p-dimetil amino-benzil-rodanin kullanılarak gümüş nitrat (0,02 M AgNO_3) ile titrasyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. Tüketilen siyanür miktarı, liç çözeltisindeki NaCN konsantrasyonunu 1500 g/L'de tutmak için ilave edilmiştir. Liç deneylerinin sonunda (24 saat), katı-sıvı ayırımı yapmak için

filtreleme yapılmıştır. Bu kalıntılar daha sonra bir fırında 40 °C’de kurutulmuştur. Daha sonra 5 gr temsili numune alınarak sıcak kralı suyunda (HCl/HNO₃ ((3/1)) 3 saat çözündürülmüştür. AAS ile metal analizi için temiz solüsyonlar elde etmek üzere 0,45 um’lik bir gözenekli filtre kullanılarak ayrılmıştır. Katı ve sıvı analizi sonuçları ile liç testlerinde metal kazanımı oranları belirlenmiştir.

3.3.2. Glisin Liç Deneyleri

Glisin liç testleri 250 ve 1000 mL Pyrex reaktörlerinde atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. 250 mL’lik reaktörler bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve çözeltiyi 650 dev/dk ‘lik sabit bir hızda karıştırmak için bir GLS tipi titanyum çark kullanılmıştır. 1000 mL’lik reaktörler ise mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Bu reaktörler için kullanılan karıştırma hızı 450 dev/dk.’dır. %25 katı oranı glisin liç testleri için ayarlanmıştır. Oksidanın O₂ olduğu glisin liç için, liç testleri sırasında ortama oksijen pompası ile aktarılan oksijen akış hızı 5 L/dk (Şekil 3.4), oksidanın H₂O₂ olduğu liç için ise %1 H₂O₂ konsantrasyonu kullanılmıştır. Deneylerin başlangıcında ve deneyler sırasında, liç çözeltisinin pH’ı, 1 M’lik bir konsantrasyonda sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır. Çözeltinin redoks potansiyeli Eh (mv), bir Ag/AgCl referans elektrotu ile ölçülmüştür. Eh değerleri Brian Striggow 2013’e göre ölçülmüş ve raporlanmıştır. Kullanılan glisin çözeltilerinin konsantrasyonları 0,5 M ile 2 M arasında, pH 10 ile 12,65 arasında ve sıcaklık 23 ile 60 °C arasında değişmektedir. Tablo 3.4, deneyler sırasında kullanılan parametreleri özetlemektedir. Numuneler, sabit liç zaman aralıklarında (0,5-1-2-4-8-24 saat) alınmıştır. Alınan ve tüplere yerleştirilen bu numuneler, AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi) ile altın, gümüş ve cıva analizi için berrak çözeltiler elde etmek üzere santrifüje gönderildi. Sabit bir liç döneminde çözeltisindeki serbest glisin konsantrasyonu, glisin tüketimini belirlemek ve aynı zamanda glisin konsantrasyonunu korumak için bir gösterge olarak fenolftalein kullanılarak formaldehit tekniği ve 0,2 M bir NaOH titrasyonu ile analiz edilmiştir. Liç başlangıçta 1 M glisin konsantrasyonu ayarlanmıştır. Glisin liç deneylerinin sonunda (24 saat veya 48 saat), katı liç atığı üzerinde rutin bir analiz gerçekleştirildi. Böylece katı ve sıvı analiz sonuçları kullanılarak liç testlerinde elde edilen metal kazanma oranları hesaplanmıştır.

Oksidan olarak permanganat ile yapılan glisin liç deneylerinde, cevher numunesi, glisin ve permanganat, 250 mL'lik bir Pyrex reaktörüne yerleştirildi. Bu reaktör, 300 dev/dk. karıştırma hızına sahip bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Kullanılan glisin solüsyonlarının konsantrasyonları 1 ile 2 g/L arasında, permanganatın konsantrasyonları da 1 ile 2 g/L arasında değiştirilmiştir. pH 10,5'e ve sıcaklık 23 °C'ye ayarlanmıştır.

Tablo 3.4. Glisin liç deney parametreleri

Reaktif Türü	Katı	Glisin
Reaktif Konsantrasyonu	g/L	1-2-37,5-75-150
pH (NaOH; HNO₃)		10,50-11-12-12,5
Oksitleyici türü		O ₂ , H ₂ O ₂ ve KMnO ₄
Karıştırma Hızı	dev/dk.	300-650
Pulp Katı Oranı	%	20-30-50
Sıcaklık	°C	23-45-60
Liç Süresi	saat	6-8-12-24-48
Tane Boyutu	mikron	-10 +300



Şekil 3.4. Glisin liç testinde kullanılan deneysel kurulum

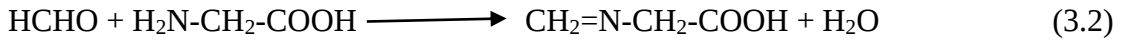
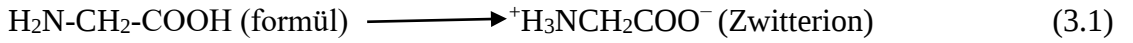
3.3.3. Glisin Titrasyonu

Bu çalışmada glisin liç testleri çok farklı glisin konsantrasyon aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltilerindeki serbest glisin konsantrasyonları, Sorensen yöntemi ile belirlenmiştir.

3.3.3.1. Glisin Dozajı

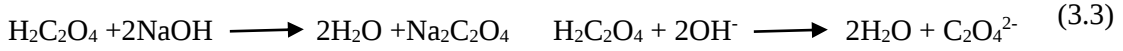
Glisin, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ formülüne sahip bir amino asittir. Karboksilik ($-\text{COOH}$) ve amin ($-\text{NH}_2$) fonksiyonları nedeniyle glisin, çözeltide glisinat anyonu ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$), zwitterion ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$) ve glisinyum katyonu ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$) şeklinde farklı pH'larda bulunabilir (O'Connor vd. 2018).

Bir glisin çözeltisinde COOH grubu ve (NH_2) serbest değildir, çünkü glisin ortamda bir zwitterion olarak bulunur. Ancak COOH , normal bir asit-baz titrasyonunda olması gerektiği gibi, bir bazla asit-baz titrasyonu yapmakta serbest değildir. Benimsediğimiz yöntem, amin grubunu (NH_2) bloke etmek için formaldehit kullanılmasıdır (Sørensen, 1907). Bu nedenle, glisin artık bu zwitterion biçiminde değil, bir baz ile titrasyona öncülük edebilen COOH grubuna sahip bir asit şeklindedir.



3.3.3.2. Titrasyon1: NaOH Çözeltisinin Konsantrasyonunun Ayarlanması

N_1 (mol/L) konsantrasyonunda bir okzalik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bir hacim V_1 (mL) pipetlenerek bir behere konulmuştur. Konsantrasyonu (N_2) bilinmeyen sodyum hidroksit çözeltisi, bir büret içine yerleştirilmiştir. Titrasyon, renkli bir indikatör olarak fenolftalein kullanılarak iki çözelti arasında gerçekleştirilmiştir. Hafif mor renk görünümü elde edildiğinde bu titrasyonun bittiği kabul edilerek kullanılan NaOH hacmi (V_2) büretten okunmuştur. Bu test, kesin bir değeri elde etmek için tekrarlanmıştır. NaOH (N_2) konsantrasyonu aşağıdaki Denklem 3.3'e göre belirlenmiştir:



$$n_1 = \frac{1}{2}n_2 \leftrightarrow 2N_1V_1 = N_2V_2 \leftrightarrow N_2 = [\text{NaOH}] \quad (3.4)$$

3.3.3.3. Titrasyon 2: Glisin Tayini

V_3 (mL) bir glisin çözelti pipetlenmiştir ve bir behere konulmuştur. Bu çözelti 100 mL'lik bir ölçülü balona aktarılmıştır. Daha sonra ölçülü balonun 100 mL barına ulaşınca kadar distile su ilave edilmiştir. Hacimli balon çalkalandıktan sonra çözelti homojen hale getirilmiştir. Daha sonra çözelti, bir Erlenmeyer şişesine aktarılmıştır ve pH, 3,50'ye ayarlanmıştır. Daha sonra çözeltiye V_f (mL) formaldehit ve üzerine renkli indikatör olarak birkaç damla fenolftalein eklenmiştir. Daha sonra bu glisin solüsyonu, bürette bulunan standart sodyum hidroksit çözelti ile titre edilmiştir. Mor rengin ortaya çıkması bu titrasyonun sonunu işaret ettiği kabul edilmiştir. Titrasyon kabul edilebilir ölçümleri sağlamak için tekrarlanmıştır ve tüketilen NaOH'nin son hacmi V_2 olduğundan, glisin çözeltisinin konsantrasyonunu (N_3) hesaplamak için bu V_2 mL'yi kullanılmıştır.

Yukarıda belirlenen NaOH çözeltisinin N_2 normalliği, aşağıdaki Denklem 3.5'den glisin konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmıştır. Burada N_3 ile glisin çözeltisinin konsantrasyonu belirtilmiş olup V_3 ise glisinin hacmidir. Bu durumda glisin çözeltisinin konsantrasyonu hesaplanabilmektedir;

$$N_3 = N_2V_2 / V_3 \leftrightarrow [\text{Gly}] = N_3 \quad (3.5)$$

3.3.4. Siyanür Tayini

Liç çözeltilerinde serbest siyanürü belirlemek için kullanılan yöntem, bir AgNO_3 çözeltisi (gümüş nitrat, 0,02 mol/L) ile titrasyon yöntemidir. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar, 1 mg/L'den büyük serbest siyanür içeriğine sahip çözeltiler için güvenilirlerdir. Bu yöntemin doğruluğu $\pm 0,1$ mg/L'dir. Liç çözeltisindeki serbest siyanür konsantrasyonunun izlenmesinin amacı, belirtilen zaman aralıklarında, başlangıçtaki siyanür konsantrasyonunu deney sonuna kadar sabit tutacak şekilde tüketilen siyanür konsantrasyonlarını ayarlamaktır (Celep, 2011).

Siyanürleme deneyinde, liç çözeltisinden alınan 5 veya 10 mL'lik örnek bir tüpe konularak santrifüje gönderilerek berrak bir çözelti elde edilir. Bu berrak çözelti, 30 mL saf su ile karıştırılacak ve bir behere konulur, ayrıca buna 10 damla rodanin ilave edilir. p-dimetilaminobenzalrhodanin, aseton ile hazırlanan %0.02'lik bir indikatördür. Daha sonra behere konulan örnek çözeltisi büret içerisine yerleştirilen 0.02 mol/L AgNO₃ çözeltisi ile damla damla titre edilir. Bu reaksiyondan, aşağıdaki Denklem 3.6'ya göre bir Ag(CN)₂⁻ kompleksi oluşturulur:



Bu reaksiyon sırasında, ortamdaki serbest siyanür tükendiğinde, Ag⁺ iyonları rodanin ile reaksiyona girer ve çözeltinin rengi sarıdan pembeye (soğan kabuğu kırmızısı) değişir. Çözeltinin renk değiştirdiği nokta ise dönüm noktasıdır. Dönüm noktasında tüketilen gümüş nitratin (AgNO₃) hacmi büretten okunarak belirlenmiş ve siyanür konsantrasyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (3.7);

$$NaCN = (1,96) \cdot \frac{V_{AgNO_3}}{V_{örnek}} \quad (3.7)$$

Burada; C_{NaCN}: siyanür konsantrasyonu (gr/L); V_{AgNO₃}: titrasyon için eklenen AgNO₃ hacmi (mL); V_{örnek}, siyanür tayini için liç çözeltisinden alınan numune hacmidir (mL).

Hesaplama sonrası, ölçülen siyanür miktarı ile başlangıçtaki siyanür miktarı arasındaki fark alınarak tüketilen siyanür miktarı bulunmuş ve tüketilen miktar tekrar liç çözeltisine eklenmiştir (Yoğurtcuoğlu, 2017).

3.3.5. Permanganat Analizi

Liç çözeltilerindeki serbest permanganat konsantrasyonları, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS) ile belirlenmiştir.

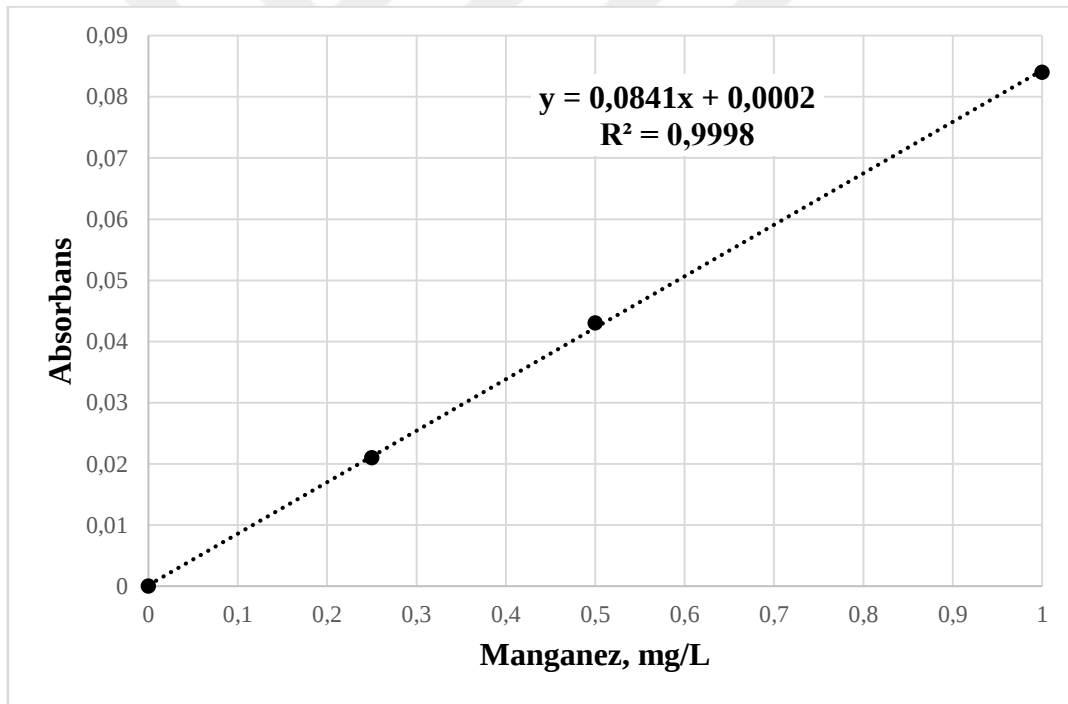
Liç testlerinde, liç çözeltisinden alınan ve bir tüpe yerleştirilen 5 mL'lik numune santrifüje gönderilerek berrak bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözelti, hidroklorik asit çözeltisi (2 M'ye hazırlanmış) ile seyreltilmiştir. Seyreltik liç çözeltisinde AAS alev teknolojisi ile gerçekleştirilen mangan (Mn) analizi, liç çözeltilerindeki serbest

permanganat konsantrasyonunun aşağıdaki Denklem 3.8'e göre çıkarılmasını mümkün kılmıştır:

$$C_{KMnO4} = C_{Mn} * M_{KMnO4} / M_{Mn} \quad (3.8)$$

Burada C: konsantrasyon; M: Molekül kütlesi olarak verilmektedir.

279,83 nm dalga boyunda AAS ile manganez konsantrasyonlarının analizlerinin sonuçları, liç çözeltilerindeki serbest permanganat konsantrasyonlarının hesaplanmasını mümkün kılmıştır. Liç çözeltisindeki Mn konsantrasyonlarının analizinde kullanılan Mn'nin kalibrasyon eğrisi, Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. 279,83 nm dalga boyunda Manganez'den AAS'ye kalibrasyon hattı

3.3.6. Katı Çözündürme

Besleme numunesine ve liç işlemi sonrasında elde edilen katı atığa metal analizi işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numuneden temsili 5 veya 10 gr'lık numuneler tartılmış ve 100 mL behere konulmuştur. 2,5 mL saf su ile ıslatılmış numune üzerine sonra 7,5 mL HCl, 2,5

mL HNO₃, 2,5 mL HClO₄ ve 2,5 mL HF ilave edilerek karışım çeker ocakta ısıtma ve buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Buharlandırdıktan sonra kalan katı maddeleri üzerine 40 mL HCl (% 5'lik) ilave edilerek 15 dakika hafifçe ısıtılmıştır. Bundan sonra 50 mL'lik balon jöjeye süzgeç kâğıdından geçirilerek saf suyla birlikte 50 mL'ye tamamlanmış sonra elde edilen çözelti AAS'de metal içeriklerini belirlemek üzere analiz edilmiştir (Varma, 1988; Van Loon ve Barefoot, 1989).

3.3.7. Deneysel Tasarım

Glisin liç deneylerini etkileyen farklı parametrelerin etkilerini belirlemek için deneysel tasarım yöntemi gerçekleştirilmiştir. Önemli parametreleri optimize etmek için Minitab 19.0 yazılımı kullanılarak verilerin istatistiksel analizi kullanıldı. Bu deneysel tasarım, Tepki yüzey yöntemlerinden (Response Surface Methodology, RSM) Central Composite Design tasarımına ($\alpha=1,68$, orta noktada 5 tekrar) göre yürütülmüştür. Yani, bu tasarımla, merkezi bir bileşik düzlemde (MBT) gösterildiği gibi tam iki seviyeli faktöriyel deneylere (2^n tane), aksel deneylere (2^n tane) ve merkez noktalarına (c tane) sahip olacaktır (Yazıcı, 2012). Bir parametre numarası (n) seçtikten sonra, aşağıdaki formüle göre yapılması gereken toplam deney sayısını (N) belirlenmiştir: $N=2^n + 2^n + c$. Veriler kodlarla, tam faktöriyel kod seviyeleri -1 ve +1 için, aksel kodları $-\alpha$ veya $+\alpha$ ve merkezi kod 0 (sıfır) ile girilmiştir (Montgomery, 2001; Mathews, 2005). Daha sonra deneysel hataları tespit etmek için 6 tekrar testi yapılmıştır. MBT için, parametrelerin değerlerini ve bunlara karşılık gelen kod seviyelerini (Tablo 3.5) hesaplama yöntemi aşağıdaki Denklem 3.9'a göre gerçekleştirilmiştir (Lazic, 2004);

$$X \text{ kodlu} = \left\{ \frac{X_{\text{gerçek}} - X_{\text{orta}}}{X_{\text{orta}} - X_{\text{düşük}}} \right\} \quad (3.9)$$

Burada, $\alpha = 2^{n/4}$ ve n = parametre sayısı'dır. Bu tezde, glisin konsantrasyonu, KMnO₄ konsantrasyonu ve liç süresinin altın ve cıva ekstraksiyonu üzerindeki etkileri, RSM'nin Central Composite Design tasarımına ($\alpha = 1.68$, orta noktada 5 tekrar) göre analiz edilmiştir. Bu 3 parametrenin karşılık gelen kod seviyelerinde hesaplanan gerçek değerleri Tablo 3.6'da gösterilmektedir.

Tablo 3.5.MBT parametrelerin değerlerini ve kod seviyelerini hesaplama yöntemi

Kod	Parametrenin gerçek değeri	
$-\alpha^*$	En düsük	Xmin
-1	Dsk	$[(X_{maks}+X_{min})/2]-[(X_{maks}-X_{min})/2\alpha]$
0	Orta	$(X_{maks}+X_{min})/2$
+1	Yüksek	$[(X_{maks}+X_{min})/2]+[(X_{maks}-X_{min})/2\alpha]$
$+\alpha^*$	En yüksek	Xmaks

Tablo 3.6.Parametrelerin kod seviyeleri ve hesaplanmış gerçek değerleri

Parametre	Seviyeler, gerçek (kodlanmış)				
	En düşük (-1,682)	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)	En yüksek (+1,682)
A = Glisin konsantrasyonu (g/L)	0,25	1	2,125	3,24	4
B = KMNO ₄ konsantrasyonu (g/L)	0,25	1	2,125	3,24	4
C = Liç süresi (saat)	1	5,5	12,5	19,15	24

Bu RSM tasarımından üretilen deneysel sonuçlar, parametrelerin etkilerinin modellerinin (doğrusal, ikinci dereceden) ve bunların liç etkileşimlerinin değerlendirilmesine izin veren kodlanmış katsayı ve varyans analizi (ANOVA) tablolarında değerlendirilmesi için verilen kodlanmış katsayı ve varyans analizi (ANOVA) tablolarında gösterilen matematiksel modellerle ifade edilir (Tablo 3.7). Parametrelerin ve etkileşimlerinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için P değerleri belirlenmiştir. $\alpha = 0,05$ 'ten büyük bir p değeri için bu, %95 olarak seçilen bir güven için istatistiksel olarak önemsiz bir katsayıya işaret eder (Hoenig ve Heisey, 2001; Seltman, 2018).

Tablo 3.7. RSM Central Composite Design deney düzeni

Deney	Parametre		
No	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

3.3.8. Karbon Adsorpsiyonu ve Depsorsiyonu

Aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemiyle alkali glisin liç çözeltisinden altın ve cıva geri kazanılabilirliği araştırılmıştır. Au ve Hg konsantrasyonu bilinen ve pH'sı 10,5 olan 50 mL glisin çözeltisi alınarak 100 mL'lik bir erlenmeyere yerleştirilmiştir. Üzerine 1 g aktif karbon 20 g/L konsantrasyonunda (Carbon-GAC 1240 M-1448) eklenmiştir. Daha sonra erlenmeyer, oda sıcaklığında 135 dev/dk'te bir yörüngesel çalkalayıcı (Wiggen Hauser) üzerine yerleştirilmiştir. 12 saatlik deneyden sonra, çözelti süzülerek çözeltinin Au ve Hg konsantrasyonları AAS ile analiz edilmiştir. Sonrasında altın ve cıvanın karbondan desorpsiyonunu test etmek için, sıcak kral suyu ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3 (1)$) ile sıyırma testi yapılmıştır. Sıvıyı buharlaştırdıktan sonra, HCl solüsyonu (2 M) ilave edilmiştir ve tortu, 0,45 μm 'lik bir filtre kullanılarak ayrılmıştır. Elde edilen çözelti Au ve Hg konsantrasyonunu

belirlemek için AAS ile analiz edilmiştir. Analizlerin sonuçlarından, liç çözeltilerinde Au ve Hg'nin geri kazanım oranları ile aktif karbondan Au ve Hg'nin sıyırma oranları aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir;

$$R_1 = \left(1 - \frac{C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0}\right) \times 100 \quad (3.10)$$

$$R_2 = \frac{C_2 \times V_2}{(C_0 - C_1) \times V_1} \times 100 \quad (3.11)$$

Burada; V_0 : Yüklü liç çözeltisi (L), V_1 : Boş liç çözeltisi (L), C_0 : Yüklü liç çözeltisindeki metalin konsantrasyonu (g/L), C_1 : Boş çözeltideki metalin konsantrasyonu (g/L), R_1 : Yüklü çözeltiden adsorpsiyon ile metal kazanımı (%), R_2 : Karbondan metal sıyırma kazanımı (%), V_2 : Sıyırma solüsyonu (L), C_2 : Sıyırma çözeltisindeki metal konsantrasyonu (g/L).’dir.

3.3.9. Reçine Adsorpsiyonu

Sudan atık cevherlerinin amino asitlerle çözündürülmesi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltisi belirli konsantrasyonlarda cıva ve altın içermektedir. Bu yüklü liç çözeltisinden altın kazanımı reçine kullanılarak iyon değişimi yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu amaçla kullanılabilecek altın cevherlerinin işlenmesi için çok sayıda reçine geliştirilmiştir ve altın için oldukça seçicidirler (Kotze vd., 1993; Green vd., 2002). Bu çalışmada, bu reçinelerin cıva ile birlikte altın için seçici olup olmadığı araştırılmıştır.

Karbon adsorpsiyonunda olduğu gibi, 50 mL yüklü liç çözeltisi alınmış ve 100 mL'lik bir erlenmeyere yerleştirilmiştir. Her bir reçineden (Purogold S922, Purogold A193, Purogold A194, Dowex 21KXLT ve Dowex ve XZ91419) 1 g eklenmiştir. Daha sonra erlenmeyer, oda sıcaklığında 135 dev/dk'te bir orbital çalkalayıcıya (Wiggen Hauser) yerleştirilmiştir. Deneyin 12. saatinden sonra çözelti süzölmüş ve çözeltideki Au ve Hg konsantrasyonları AAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından, liç çözeltilerinden Au ve Hg adsorpsiyonun oranları yukarıdaki 3.10 ve 3.11 formüllere göre belirlenmiştir.

3.4. Cıva Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

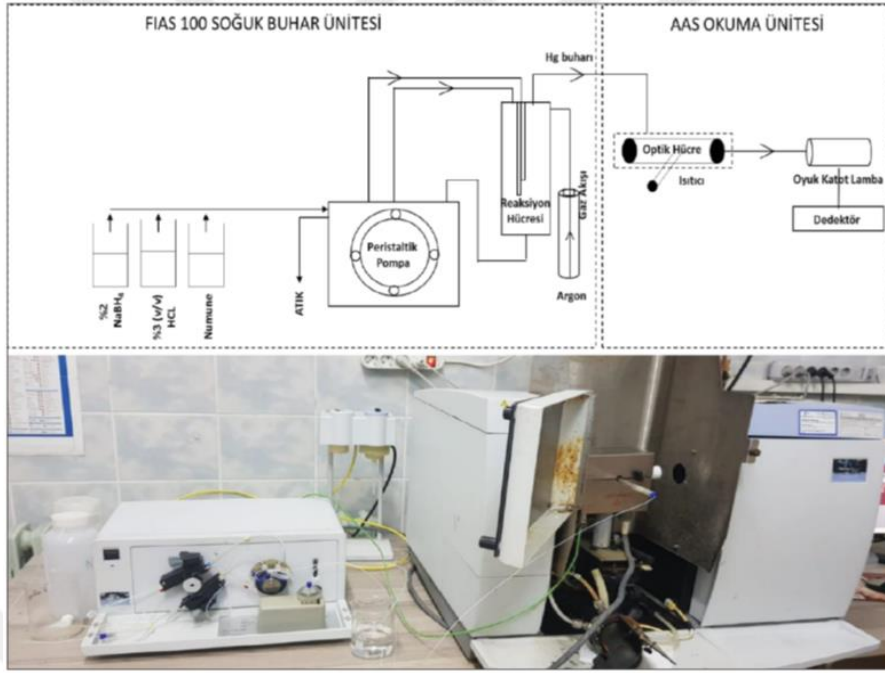
Cıva kirliliği çevre ve sağlıkla ilgili bir konudur. Cıva gibi bir iz elementin kesin analizinin çok önemli olduğu açıktır, ancak toksisitesi nedeniyle, çevremizdeki su, toprak ve sudaki Hg konsantrasyonunu analiz etmek için özel teknikler geliştirmek esastır.

CVAAS (Soğuk Buharlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi) ve CVAFS (Soğuk Buharlı Atomik Floresan Spektrofotometrisi) dahil olmak üzere toplam cıva tayini yöntemleri (Hendzel ve Jamieson 1976; Loescher ve Neary 1981; Scheuhammer ve Bond 1991; USEPA, 2001a; OME, 2006) gerçekleştirilmiştir. Yüksek duyarlılığı (1 ila 10 pg/mL) nedeniyle şu anda en yaygın kullanılan ICP-MS (Endüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi) yöntemidir (Allibone vd.,1999; Bettinelli vd 1999; Wilbur, 1999; Wu vd., 1996). Ancak bu teknikle belirgin bellek sorunu ile analitik prosedürün kesinliği ve güvenilirliği etkilenebilir. Bu nedenle, FI-ICP-OES yöntemi (Akış Enjeksiyonu ile Endüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) (Maranhão vd., 2013) cıvanın bu hafıza etkisini azaltmak için geliştirilmiştir (Harrington vd., 2004; Dinu ve Cruceru, 2013). Ek olarak, ICP-OES analiz cihazı, yüksek hassasiyetli cıva analizinde bir Hidrit Üretim Sistemi (FIAS) ile birleştirilebilir.

3.4.1. Soğuk Buhar Tekniği ile Hg Analizi

Cıva analizi soğuk buharda (CV) yapılmalıdır çünkü cıva atomize edildiğinde düşük sıcaklıklarda buharlaşabilir. Bu nedenle çok önemli ve hassas olan Hg analizi buharlaşma ile kayıpları önlemek için bu CV tekniği ile dikkatle yapılmalıdır. Atomik absorpsiyon aparatının dışındaki bir hücrede, çözeltideki Hg'yi cıva buharına dönüştürmek için SnCl_2 veya NaBH_4 gibi kimyasal bileşikler kullanılır. Oluşan Hg^0 (g), Hg'nin tespit edildiği bir AA cihazının optik yoluna yerleştirilmiş bir floresan veya kuvars absorpsiyon hücresine bir argon akımı ile taşınacaktır (Özdil, 2012; Robinson, 1996; Morita vd., 1995; Price , 1979; Slavin, 1978; Ure, 1975).

Bu çalışmada, Hg'yi analiz etmek için Perkin Elmer/FIAS100 soğuk buhar üretim sistemine bağlı Perkin Elmer AAS AAnalyst 400 marka atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 3.6). Altın amalgamasyon atıklarının liç çözeltilerinde ve katıların çözündürme çözeltilerinde cıva konsantrasyonlarının analizinin takibi yapılmıştır.



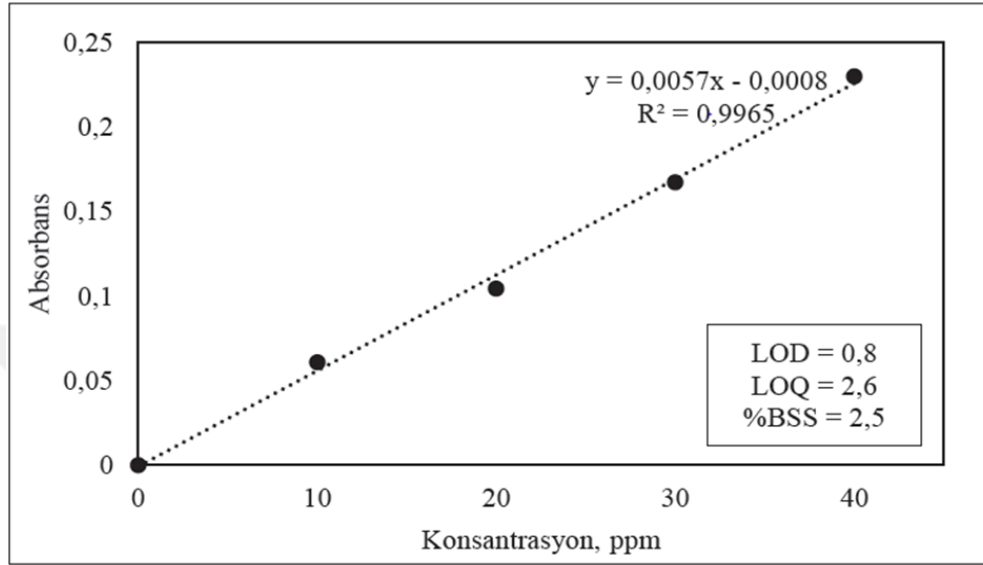
Şekil 3.6. FIAS-100 (Perkin Elmer) soğuk buhar tekniği ile Hg analizi (Kantarıcı 2020)

Herhangi bir analiz yapılmadan önce standart 1000 mg/mL Hg çözeltilerinden 10 ppb, 20 ppb, 30 ppb ve 40 ppb Hg ve %2 HNO₃ konsantrasyonlarında kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve analizler kullanılarak yapılmıştır. ISO Guide 8466 (ISO 8466-1, 1990) gereksinimlerine göre bu kalibrasyon çözümlerinin eğrilerinin Korelasyon katsayısı R² 0,995'ten büyük olmalıdır. 10 ppb kalibrasyon solüsyonu ile 20 ölçüm (tekrar tekrar analiz edildi) gerçekleştirildikten sonra saptama (LOD) ve miktar tayini (LOQ) limitleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = \bar{x} + 3S \text{ ve } \text{LOQ} = \bar{x} + 10S \quad (3.12)$$

Burada S standart sapma, $\bar{x}$ ortalamadır. Dolayısıyla kabul kriterleri aşağıdaki gibidir: LOD = 0,8 ve LOQ = 2,6. LOQ'nun kabul edilebilecek en küçük saptanabilir konsantrasyon olarak kabul edilmiştir. Hg analizleri; cıva katot lamba, dalga boyu 253,7nm, kuvars hücre sıcaklığı 100 °C, taşıyıcı çözelti %3 seyreltik HCL (w/w) ile yapılmıştır. İndirgeyici çözelti 2 g NaBH₄ ve 0.5g NaOH'den hazırlandı. Hg⁰, argon gazı ile taşınmıştır (saflık %99,96). 10 ppb Hg standardı ile yapılan analiz, emici değer olarak 0,07'lik bir hassasiyet verdi (Şekil 3.7). Analizler sırasında sistem her ölçüm için 3 okuma alacak şekilde ayarlanmış ve bu

okumaların ortalaması alınmıştır. En yüksek kalibrasyon solüsyonundan daha yüksek tespit edilen Hg konsantrasyonuna sahip numuneler, kalibrasyon solüsyonları aralığında Hg konsantrasyonuna sahip solüsyonlar elde etmek için daha fazla seyreltilmiştir.



Şekil 3.7. FIAS 100'de Hg için kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayıları (Kantarıcı, 2020)

Cıva analiz yönteminin doğruluğunun belirlenmesi için SRM (Sertifikalı Referans Malzeme) olarak BCR-144R Arıtma Çamuru (CCR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için belirli bir miktar tartılarak alınan referans numunesi hidroklorik ve nitrik asit çözeltisinde (1:3) mikrodalgada çözündürmüş ve numune çözeltisindeki toplam cıva konsantrasyonları PerkinElmer AAnalyst 400 AA spektrometresi ve FIAS-100 sistemi kullanılarak soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, numune çözeltisindeki cıva değerinin $2,94 \pm 0,15$ ppm olduğunu göstermiştir. BCR-144R arıtma çamurunda beklenen sertifikalı cıva konsantrasyonu $3,11 \pm 0,18$ ppm'dir. Bu nedenle, referans malzemedeki cıvanın geri kazanımı (%R) aşağıdaki Denklem 3.13'e göre %94,45'tir. Bu da analitik ve sertifikalı değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermekte ve cıva analizi için kullanılan yöntemin doğruluğunu teyit etmektedir.

$$R (\%) = \frac{(\text{Numune çözeltisindeki cıva içeriği})}{(\text{BCR - 144R Arıtma Çamurundaki sertifikalı cıva içeriği})} \times 100 \quad (3.13)$$

3.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile Metal Analizi

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), buhar fazındaki atomik radyasyonun absorpsiyonuna dayanan metallerin ve yarı metallerin belirlenmesi için bir tekniktir.

Bu çalışmada Perkin Elmer AAS AAnalst 400 marka atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak Au, Ag ve Cu gibi metaller analiz edilmiştir. Çözeltinin elementleri, oksijen (10 L/dk.) varlığında asetilenin (2,54 L/dk.) yakılmasıyla bir absorpsiyon hücresinde atomize edildi. Herhangi bir analizden önce, 0,5-1-3-5 ppm Au, 1-3-5 ppm Ag ve 2,5-5-10 ppm Cu konsantrasyonlarında kalibrasyon çözeltileri, 1000 mg/mL Au, Ag ve Cu standart çözeltilerinden hazırlandı. Her bir metali analiz ederken, kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayısı $R^2 > 0,999$ olmasına dikkat edilmiştir. Sistem her ölçüm için 3 okuma alacak şekilde ayarlanmıştır ve bu okumaların ortalaması alınmıştır.

Altın analiz yönteminin hassasiyet ve doğruluk kontrolü Tablo 3.19'da sunulan CRM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler fire assay-atomik absorpsiyon spektroskopisi (FA430) ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar STD OXN134 için 7,691 ppm; STD OXC145 için 0,211 ppm ve STD OXH139 için 1,275 ppm olmuştur. Beklenen sertifikalı konsantrasyonlar STD OXN134 için 7,667 ppm; STD OXC145 için 0,212 ppm ve STD OXH139 için 1,312 ppm'dir. Bu, altın analiz yönteminin doğruluğunu destekleyen sertifikalı ve kontrol testleri değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

Testlerde kullanılan atık örneklerinden (EB5), kral suyunda (AQ200) çözünebilen bakır, gümüş ve cıva konsantrasyonu sırasıyla 149, 2,4 ve 22,20 ppm'dir (Tablo 3.8). Bu analizlerin doğruluğunu kontrol etmek için aynı örnek üzerinde yapılan tekrar testleri bakır, gümüş ve cıva konsantrasyonlarının sırasıyla 144, 2,3 ve 22,55 ppm olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.8. Gümüş, bakır ve cıvanın kimyasal analizinin kalite kontrolü (AQ200)

Örnek	Değer	Cu	Ag	Hg
Minimum tayin sınırı	ppm	1	0,1	0,01
Kayaç Örneği (EB5)	ppm	149	2,4	22,20
Tekrar Analizi (EB5)	ppm	144	2,3	22,55

Tablo 3.9. Altın, gümüş, bakır ve cıvanın kimyasal analizinin kalite kontrolü (FA430)

Örnek	Değer	Au	Au
	ppm	Okunan	Beklenen
STD OXN134	ppm	7,691	7,667
STD OXC145	ppm	0,211	0,212
STD OXH139	ppm	1,275	1,312

3.4.3. Eh veya Oksidasyon-İndirgeme Potansiyelini (ORP) Belirleme Yöntemi

Kimyasal bir madde elektron saldıgında veya oksijen aldığındaki oksidasyon oluştuğunu söyleyebiliriz. Sudaki elementel hidrojenin oksidasyonuna örnek (Pankow 1991):



Bir kimyasal madde elektron kazandığında ise indirgeme olur ve maddenin atomik biriminin yükü azalır.



Oksidasyon-indirgeme potansiyeli veya redoks potansiyeli (ORP), sulu bir ortamdaki bir oksidasyon-indirgeme çifti arasındaki yoğunluğun veya reaktivitenin ölçüsüdür. Geleneksel olarak, standart potansiyel E^0 , sıfır potansiyelli ($E^0 = 0$ mV) su/hidrojen çiftine (H^+/H_2) göre ölçülür. Deneylerimizde kullanılan referans elektrot, 220 mV potansiyele sahip gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) idi. Böylece çözeltilerin redoks potansiyeli E_h 'yi belirlemek için Ag/AgCl referans elektrotu ile yapılan ölçümler, Ag/AgCl elektrotunun yarı hücrelerinin potansiyelleri kullanılarak aşağıdaki formüle göre dönüştürülmüştür.

$$Eh_{\text{numune}} = ORP_{\text{numunesi}} + \text{referans elektrotun yarı hücre potansiyeli} \quad (3.16)$$

Veya

$$Eh_{\text{numune}} = ORP_{\text{Ag / AgCl}} + \text{Ag / AgCl'nin yarı hücre potansiyeli} \quad (3.17)$$

Ag/AgCl referans hücrelerinin kimyasal (pH, molarite) ve fiziksel özellikle sıcaklığa faktörlere göre değişiklik gösterdiği gösterilmiştir. Ag/AgCl elektrot hücrelerini etkileyen faktörler aşağıdaki Tablo 3.10'de gösterilmiştir. Bu tablo kullanılarak Ag/AgCl elektrotu ile yapılan ölçümler hidrojen ölçeğine raporlanmıştır:

Tablo 3.10. Ag/AgCl referans elektrotunun yarı hücre potansiyeli (USGS NFM'den türetilmiştir, Tablo 6.5.2 (9/2005))

	Elektrot içindeki dolgu çözeltisi (KCL) derişimi			
T° (C)	3M	3,3M*	3,5M	sat/4M
10	220	217	215	214
15	216	214	212	209
20	213	210	208	204
25	209	207	205	199
30	205	203	201	194
35	202	199	197	189
40	198	195	193	184

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sudan Amalgam Atığının Mineralojik Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan altın cevheri, Sudan'daki ilkel altın madenciliğinden ortaya çıkartılan bir atıktır. Önceden ayrılmış, hazırlanmış ve etiketlenmiş atık numunesi, kimyasal analiz için Acme Analytical laboratuvarında Kanada'ya (ACME, Kanada) gönderilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.1'de sunulmaktadır.

Tablo 4.1. Sudan amalgam cevherinin kimyasal analizi

Analiz	Miktar (%)	Analiz	Miktar (ppm)	Analiz	Miktar (ppm)	Analiz	Miktar (ppm)
SiO ₂	91,62	Au	5,434	Ta	0,1	Sm	1,26
Al ₂ O ₃	2,49	Ag	3,3	Y	7,4	Eu	0,29
Fe ₂ O ₃	3,71	Hg	50	Nb	6,1	Gd	1,29
CaO	0,82	Cu	191	Sc	3	Tb	0,21
MgO	0,26	Pb	215	Ni	20	Dy	1,3
Na ₂ O	0,36	Zr	137,9	Co	8,2	Ho	0,25
K ₂ O	0,39	Ba	155	V	33	Er	0,82
TiO ₂	0,26	As	189	W	9,5	Tm	0,12
P ₂ O ₅	0,04	Cs	0,1	Ga	3,2	Yb	0,86
MnO	0,05	Rb	7,7	Zn	94	Lu	0,12
Cr ₂ O ₃	0,01	Sr	55,3	La	7	K	3154,5
LOI	1,40	Th	1,1	Ce	13,9	Ti	1549,3
Tot/C	0,16	U	0,7	Pr	1,58	P	174,6
Org/C	0,05	Hf	3,2	Nd	3,2		

Analiz sonuçlarına göre, bu amalgam atıklarının sırasıyla 5,434 gr/ton Au ve 3,3 gr/ton Ag içerdiği ve ağırlıkça %90'dan fazla SiO₂'den oluştuğu görülmektedir. Bu atığın mineralojisi, cevherin amalgam karakterinin altını çizmektedir, ve 50 gr/ton'dan daha yüksek Hg içeriği ile doğrulanmaktadır (Tablo 4.1). Bu cevherde bulunan TiO₂, MnO, MgO ve CaO gibi diğer tüm oksitlerin içerikleri çok düşüktür. Cu (191ppm), Pb (215 ppm), As (189 ppm), Ba (155 ppm), ve Zr (137,9 ppm) içerikleri yüksektir. Bununla birlikte, cevherde

bakır, pirit, arsenit, barit ve zirkon minerallerinin de mevcut olduğu ve ayrıca hacimce daha az miktarda bulunduğu açıktır. Yüksek Ti (1549,3 ppm) ve P (174,6 ppm) içeriği, bu cevherde titanit minerallerinin (veya rutil) ve nadir apatit minerallerinin varlığına bağlı olması muhtemeldir.

Yüksek K (3154,5 ppm) içerikleri, düşük Nb ve Zr içerikleri (sırasıyla 6.1 ppm ve 137,9 ppm) tarafından önerildiği gibi, bu cevherin kabuksal kökeni veya hidrotermal mineralizasyonu ile gerekçelendirilebilir (Rudnick ve Fountain, 1995).

Bu atığının mineralojik ve kimyasal özellikleri, muhtemelen “kuvars damarı” tipi bir altın yatağı olduğunu göstermektedir. Bu özellikler, altına bağlı yoğun minerallerin kıtlığına (pirit, rutil, zirkon, vb.) karşı kuvars minerallerinin bolluğu ile doğrulanır. Bu atıktaki cıva varlığı, insan aktivitesiyle (altın amalgamasyonu) ilişkilidir.

Sudan'dan gelen amalgam altın madeni atıklarının özgül yoğunluğu $2,74 \text{ g/cm}^3$ olup, bu değer atıkların ana mineralojik bileşeni olan kuvars yoğunluğuna ($2,65 \text{ g/cm}^3$) yakındır. Değerdeki bu artış, atıklardaki ağır minerallerin varlığından kaynaklanmaktadır.

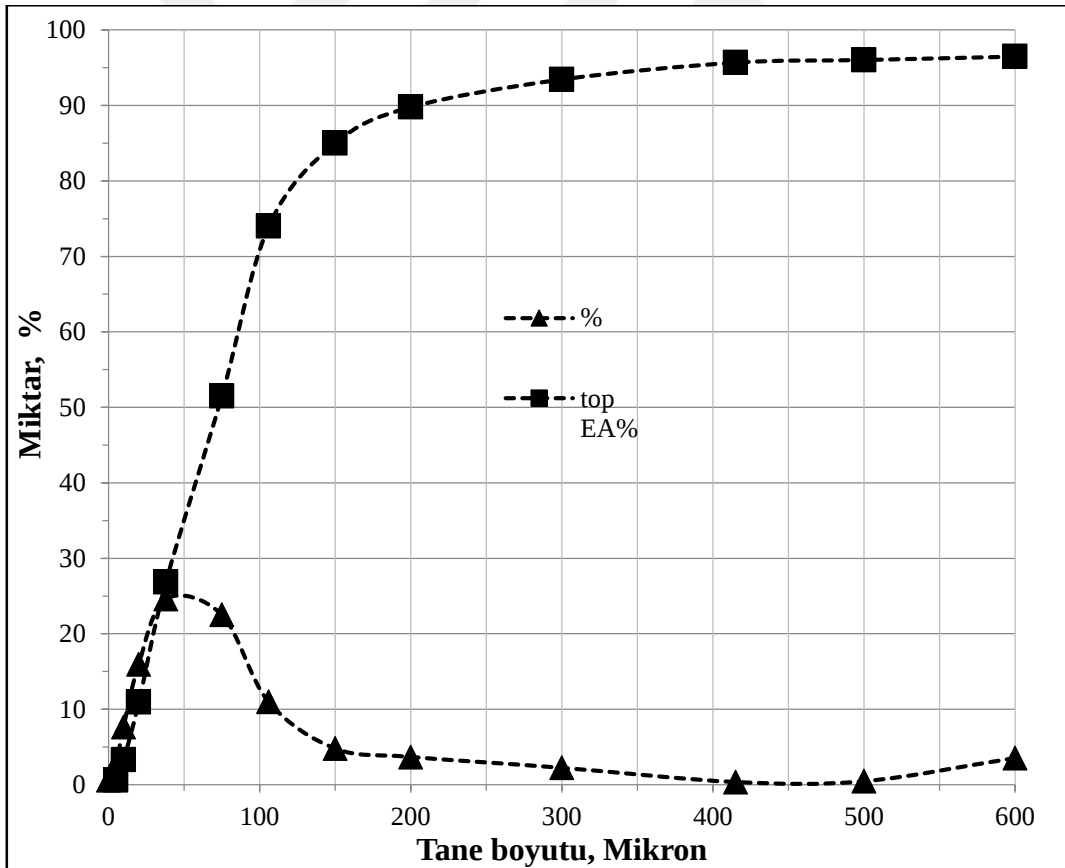
Sudan örneğinin elek analizi testlerinin sonuçları aşağıdaki tabloda sunulmaktadır (Tablo 4.2). Eleğin farklı delik boyutlarından geçen toplam malzeme miktarı (%) Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Sudan’den amalgamlama atığının eleğinin analitik testler

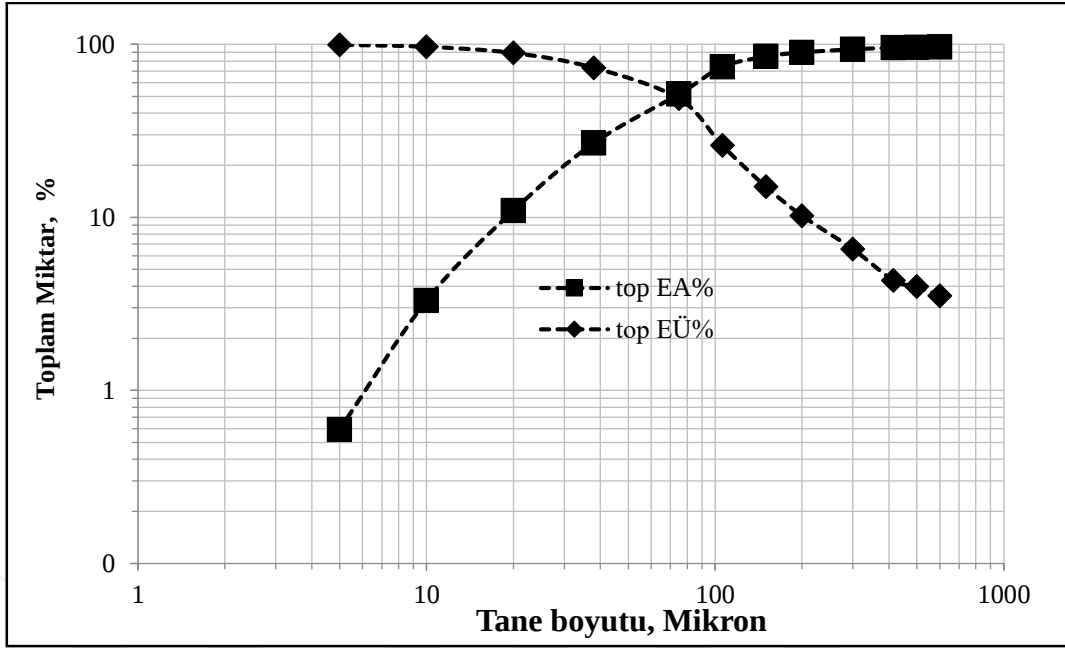
Elek ölçü aralığı (μm)		Miktar (%)	Küm.elek altı (%)	Küm.elek üstü (%)
	+600	3,52	-	3,52
-600	+500	0,45	96,48	3,97
-500	+415	0,40	96,03	4,37
-415	+300	2,23	95,63	6,60
-300	+200	3,67	93,40	10,27
-200	+150	4,80	89,73	15,06
-150	+106	10,97	84,94	26,03
-106	+75	22,50	73,97	48,54
-75	+38	24,61	51,46	73,14
-38	+20	15,94	26,86	89,08
-20	+10	7,62	10,92	96,70
-10		3,30	3,30	-
TOPLAM		100,00		

Şekil 4.1 ve 4.2’de görülebileceği gibi, malzemenin ortalama tane boyutunun (d_{50}) çapı yaklaşık $65 \mu\text{m}$ ’dir. Bu sonuçlar; altın işleme atıkları için nispeten normal tane boyutuna sahip bir dağılımı karakterize eder (Habashi, 1987). Şekil 4.3’te gösterilen Mastersizer analiz sonuçları ayrıca bu malzemenin ortalama d_{50} tane boyutunun $65 \mu\text{m}$ ’den küçük ve $20 \mu\text{m}$ ’den küçük tanelerin malzemenin %10’u kadar olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlar, malzemenin %85’inin $106 \mu\text{m}$ ’nin altında olduğunu ve sadece %10’undan azının $150 \mu\text{m}$ ’den büyük olduğunu göstermektedir, bu da bu atıklarda ince ($<50 \mu\text{m}$), orta ($<150 \mu\text{m}$) ve iri ($>150 \mu\text{m}$) tanelerin dağılımını göstermiştir. Metallerin çoğunun (altın, gümüş, cıva, vb.) ince ve orta partiküllerde serbest kaldığı, diğer kısmının ise iri partiküllerin içinde kapanım şeklinde kaldığı varsayılabılır. Metallerin bu şekilde tam olarak serbest kalmaması, madenciler tarafından ilkel altın işletmeciliğinde gerçekleştirilen basit ve yetersiz öğütme işleminden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.1. Tane boyutuna göre elde edilen malzeme miktarları

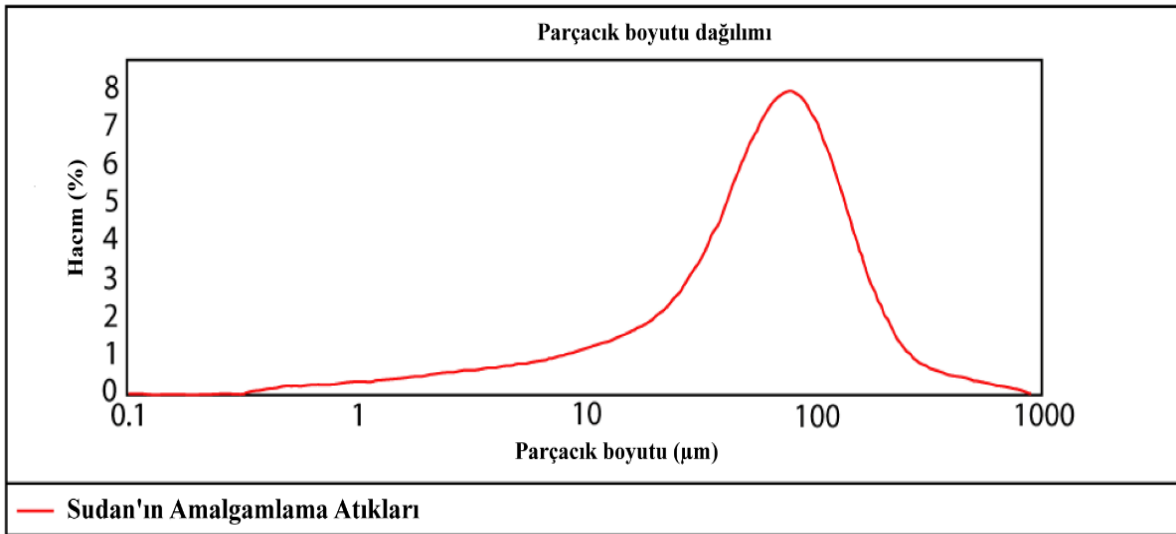


Şekil 4.2. Tane boyutuna göre elde edilen toplam malzeme miktarı

$d(0,1)$: 9,074 μm

$d(0,5)$: 64,925 μm

$d(0,9)$: 164,696 μm

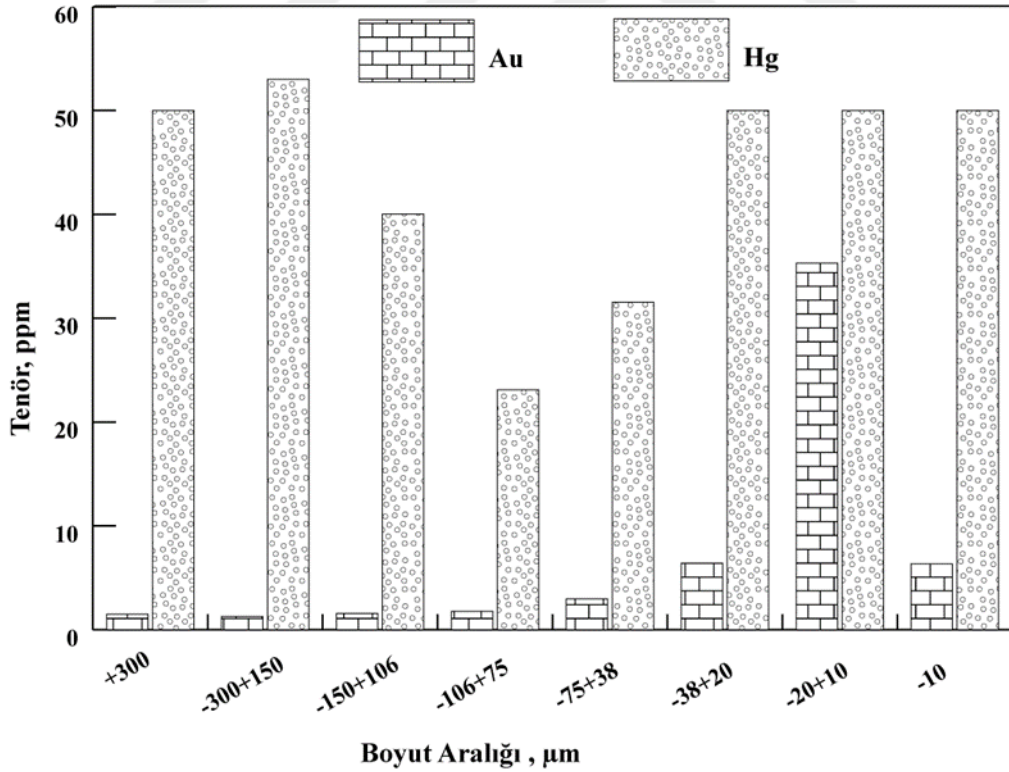


Şekil 4.3. Lazer kırınım yöntemi ile elde edilen tane boyut dağılımı

Elek analizi sonrasında elde edilen her bir fraksiyonun yaş kimyasal çözündürme sonrasında altın ve cıva içerikleri belirlenmiştir ve sonuçları Tablo 4.3’de gösterilmektedir. Ayrıca, altın ve cıva tanelerinin boyut fraksiyonlarına göre dağılımı Şekiller 4.4 ve 4.5’te gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Sudan temsili örneğinin Elek-Metal analizi

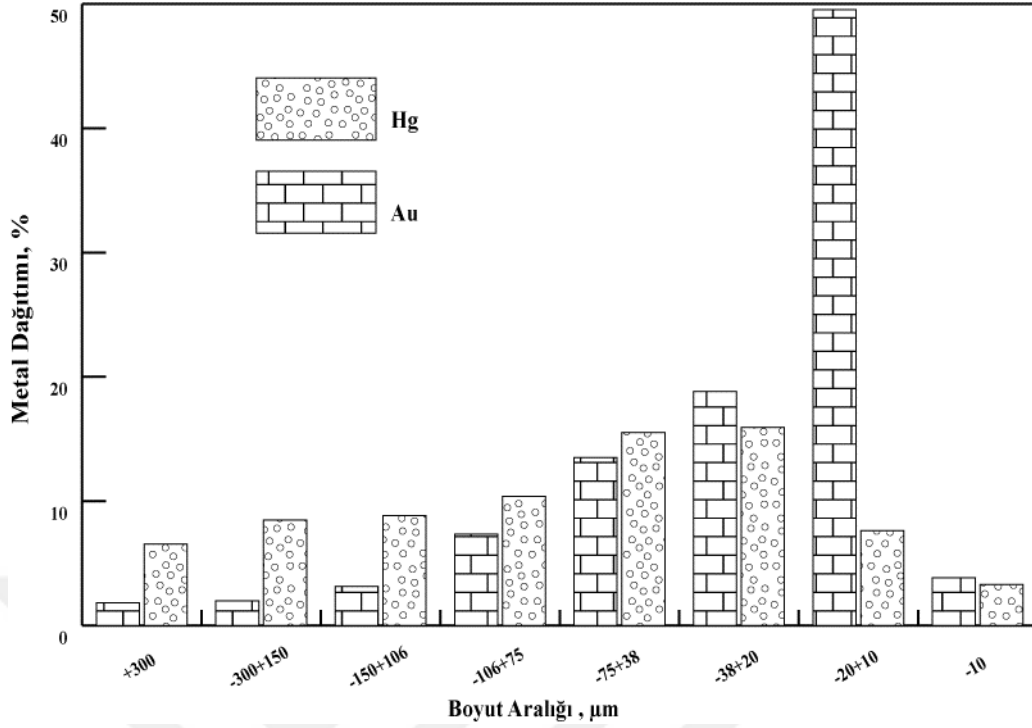
Ürün Boyutu	Miktar	Tenör, gr/ton		Dağılım, %	
mikron	%	Au	Hg	Au	Hg
+300	6,55	1,506	50,00	1,82	6,55
-300 +150	8,47	1,261	50,00	1,97	8,47
-150 +106	10,98	1,562	40,30	3,15	8,85
-106 +75	22,51	1,771	23,10	7,34	10,40
-75 +38	24,62	2,983	31,50	13,52	15,53
-38 +20	15,94	6,414	50,00	18,82	15,94
-20 +10	7,63	35,300	50,00	49,55	7,63
-10	3,30	6,335	50,00	3,84	3,30
Toplam	100,00	3,812	50,01	100,00	76,67
Besleme	100,00	5,434	50,01		



Şekil 4.4. Tane boyut fraksiyonlarına göre altın ve cıva tenörlerinin değişimi

Altın tenörlerinin ince ve orta partikül fraksiyonlarında iri partikül fraksiyonlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Bu durum, bu atıkların altın tanelerinin çoğunun 106 μm 'den daha küçük bir boyuta sahip olduğunu göstermektedir ki bu da eleme testi sonuçlarına göre tahmin edilebilir bir durumdur. Ayrıca, cıva tenörlerinin ince ve iri partikül fraksiyonlarında orta partikül fraksiyonlarına (75 ila 106 μm) göre daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir. İri partikül fraksiyonlarındaki yüksek cıva içeriği, iri partiküllerde altının cıva ile temas etmeden kuvars kristalleri içinde kapalı kaldığını göstermektedir. Dolayısıyla, Hg-Au amalgamı oluşmamış ve bu amalgam için kullanılan cıva geri kazanılmamış, ancak mineralojik analiz sonuçlarıyla doğrulanan sülfür mineralleriyle amalgam oluşturacağı için atıklarda kalmıştır. Benzer gözlemler Bayraktar ve Yarar (1985) tarafından da rapor edilmiş ve bir altın cevherindeki sülfür minerallerinin varlığının altın amalgamasyonunu etkilediğini göstermiştir. Ayrıca, Au (<5 ppm) ile karşılaştırıldığında yüksek Hg (>50 ppm) tenörleri, cıvanın sadece altınla değil, aynı zamanda diğer metallerle (Ag, Cu vb.) ve bu atıklarda bulunan sülfür mineralleriyle de ilişkili olduğunu doğrulamaktadır.

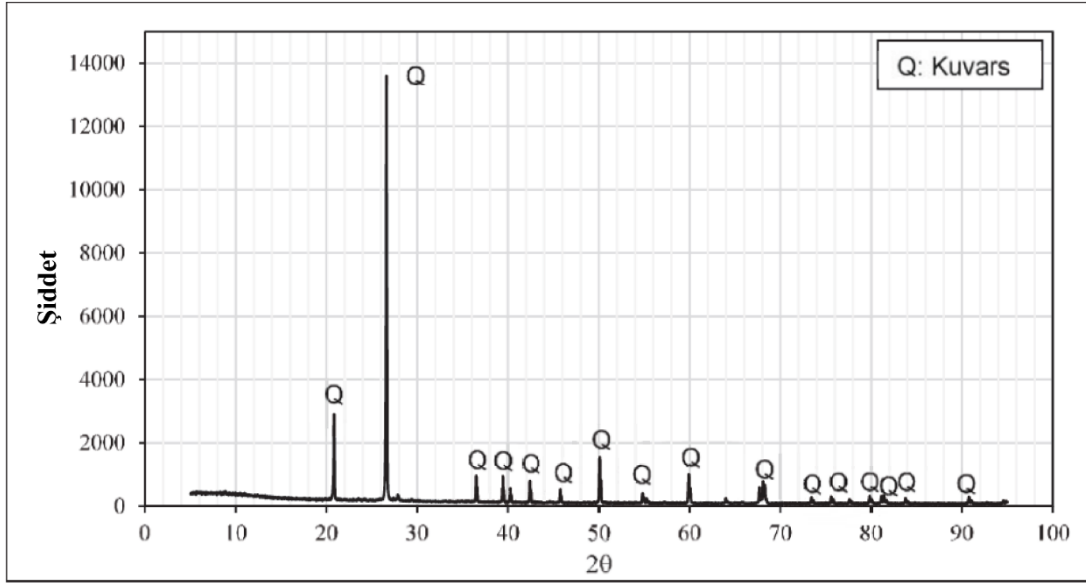
Orta boyuttaki tane fraksiyonlarında (-150+75 μm) gözlenen cıva tenörlerindeki düşüş, altın tanelerinin orta partiküllerde serbest kalacağını ve bu nedenle Hg-Au amalgamının oluştuğunu gösterilmiştir. Nispeten yüksek özgül ağırlığa sahip bu Hg-Au amalgamı, bu altın madencilik işleminde yoğunlaşmış ve bu da orta boyuttaki partikül fraksiyonlarında cıva içeriğindeki bu düşüşe yol açmıştır. İnce parçacık fraksiyonlarındaki (<20 μm) yüksek cıva ve altın tenörleri, cıva amalgamasyonu ile ince altın tanelerinin konsantrasyonunun, madenciler tarafından kullanılan geleneksel aletler (tavalar, sallantılı masalar, jigler, vb.) nedeniyle etkisiz olduğunu göstermektedir. Bu araçlar yalnızca iri taneli ve nispeten yüksek özgül ağırlığa sahip serbest altın cevherlerinin işlenmesinde etkili olmaktadır (Ren vd., 1994; Ernawati vd., 2019; Wang vd., 2019; El-Sayed vd., 2020). Bu nedenle, ince taneli cevherlerin zenginleştirilmesi için hem gravite hem de santrifüj kuvvetini birleştiren yoğunlaştırıcıları kullanılmalıdır (Klein vd., 2010; Alp vd., 2005, 2008; Celep, 2006; Onel ve Tanriverdi, 2016). Aslında, 20 μm 'den küçük Hg-Au amalgamların ayrılması sırasında gangın diğer hafif mineralleriyle birlikte elimine edilecektir, çünkü bir keten veya kumaş parçasına sarılmış amalgamın elle preslenmesi sırasında -20 μm 'lik Hg-Au kompleksi kumaştan kolayca sıyrılarak atığa karışabilir.



Şekil 4.5. Tane boyut fraksiyonlarına göre altın ve cıva içeriklerinin değişimi

Şekil 4.5, metallerin (Au, Hg) dağılımının -10 ila 300 µm arasındaki fraksiyonlarda gerçekleştirildiğini göstermektedir. Altın ve cıva dağılımının çeşitli partikül fraksiyonlarında sabit olmadığı dikkat çekmektedir. İri partikül fraksiyonlarındaki düşük altın tenörleri, kuvars matriksinde kapanmış ince altın tanelerinin az miktarda olduğunu gösterirken (%10 bkz. Şekil 4.4), ince partikül fraksiyonlarındaki yüksek altın tenörleri, cıva amalgamasyonunun ince taneler için daha az etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, altın metali, Hg-Au amalgam kompleksini oluşturmak üzere cıva ile temasa izin veren bir yüzeye sahip olmak için matris içinde yeterince büyük olmalıdır. Bu nedenle, ince altın taneleri konsantre olmamıştır.

Sudan altın madeninden elde edilen amalgam atığının XRD diyagramı Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Bu difraktogram, atık tanelerinin esas olarak kuvars (SiO₂) içerdiğini göstermektedir. Bu durum, bu atıkların Kızıldeniz Tepeleri bölgesindeki altın cevherlerinin karakteristik özelliği olan altın içeren bir kuvars yatağından geldiğini göstermektedir. (Sasmaz, 2020).

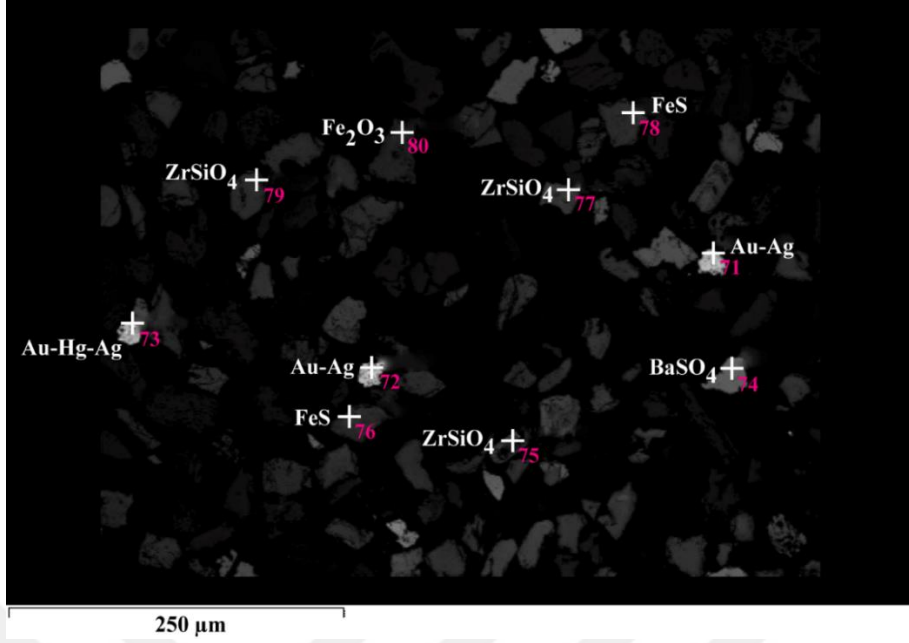


Şekil 4.6.Sudan örneğinin X-ışını difraktogramları

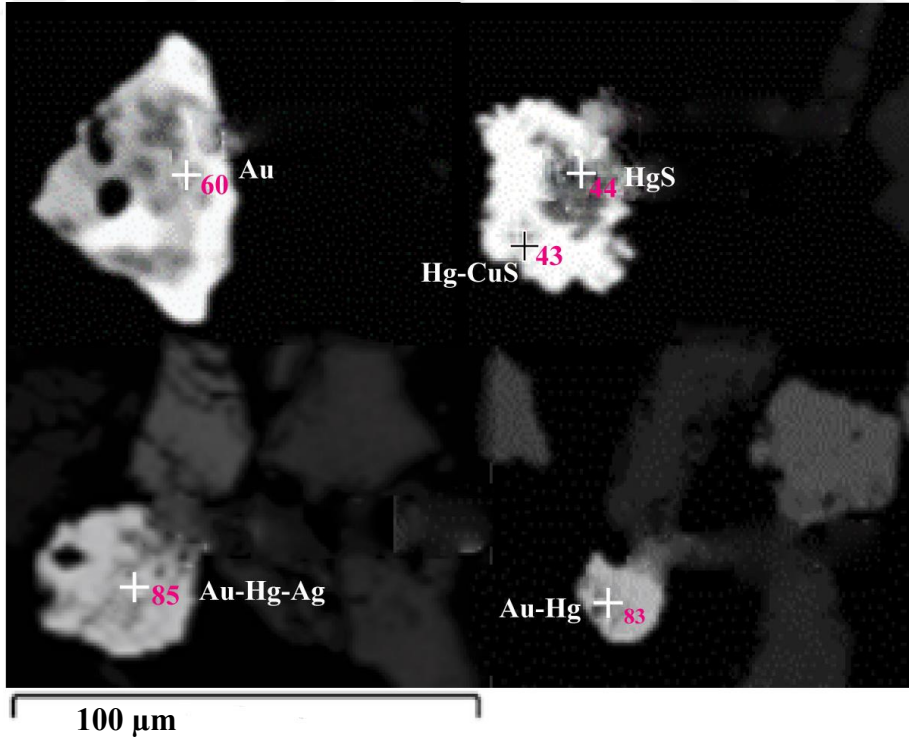
XRD'den elde edilen sonuçtan kuvarsın numunemizin tek mineral fazı olduğunu gösteren sonuçtan farklı olarak, saçılan tarama elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) görüntüleri ayrıca serbest altın (Au), elektum (Au-Ag), Au, Hg, Cu, Ag Amalgam (Au-Hg, Ag-Hg, Au-Hg-Ag, ve CuS-Hg), refrakter altın (Au-Qz) yanı sıra cıva sulfit (HgS), barit, pirit, arsenopirit, galen, zirkon, ve manyetit, rutil ve ilmenit gibi oksit minerallerin de varlığını ortaya çıkarmaktadır (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

Cevherin belirli noktalarında gerçekleştirilen EDX analiz spektrumlarından elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi farklı bileşimlerde altın minerallerinin varlığını ortaya koymaktadır:

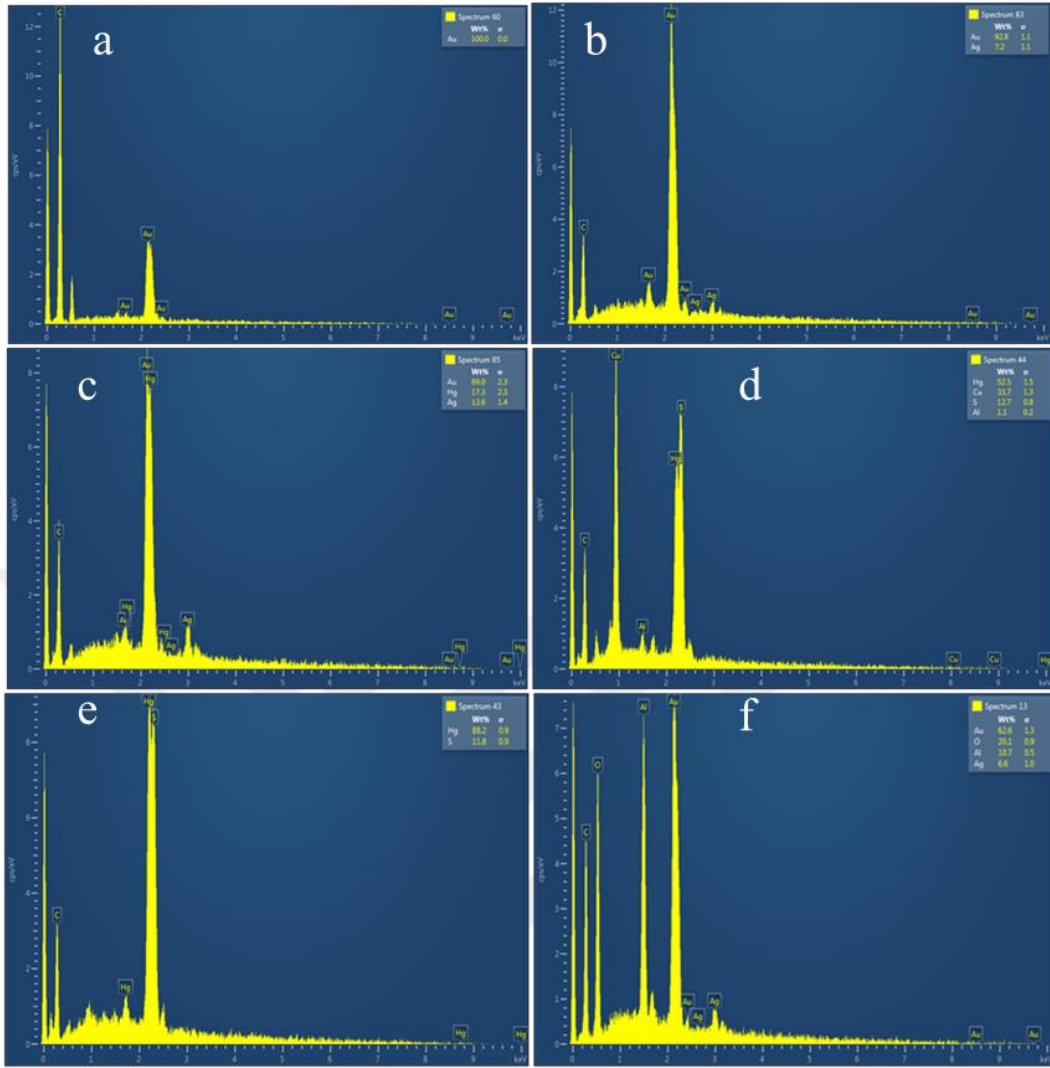
- Serbest altın taneleri %98,2 ila %100 Au içeren (Şekil 4.9a)
 - Elektum altın taneleri %89,2 Au ve %10,8 Ag içeren (Şekil 4.9b),
 - Amalgam taneleri %69 Au, %13,6 Ag ve %17,3 Hg veya %71 Au, %11,3 Ag ve %17,7 Hg içerir (Şekil 4.9c),
 - Refrakter veya kapanım içerisindeki altın taneleri %72,4 Au, %4,0 Ag, %15,9 O ve %7,7 Al veya %93,4 Au, %5 O ve %1,6 Al içerir, (Şekil 4.9f).
- Hg ile amalgamı oluşturan diğer metaller gözlenmiştir, örneğin:
- Bakır-cıva-sulfit taneleri %52,5 Hg, %33 Cu, %12,7 S ve %1,1 Al içerir (Şekil 4.9d),
 - Cıva ve sulfit taneleri %88,2 Hg ve %11,8 S içerir veya %52,5 Hg, %78,3 Hg, %10,8 S ve %7,6 O, %1,7 F ve %1,6 Al içerir (Şekil 4.9e).



Şekil 4.7. Sudan amalgam atıklarından elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri ve 72, 73, 74, 75, 76; 77; 78; 79; 80 numaralı noktaların enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spetrometresi ile analizi (Au: altın; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür; ZrSiO₄: zircon; BaSO₄: baryum sülfat; FeS: pirit; Fe₂O₃: Demir oksit)



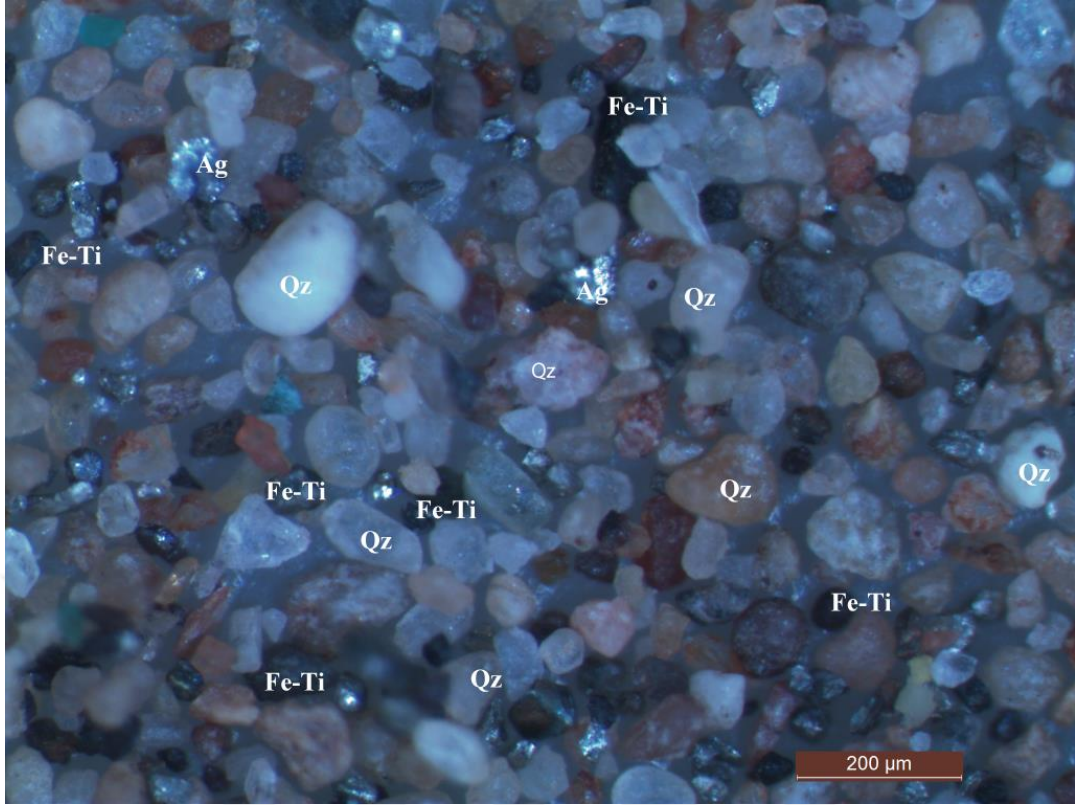
Şekil 4.8. Sudan amalgam atıklarından elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri ve 43, 44, 60, 83, 85 spektrumları noktaların enerji dağılımlı x-ışını ile analizi (Au: altın; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür)



Şekil 4.9. Enerji dağılımlı x-ışını (EDX) spektrometresi analiz sonuçları a) Saf altın b) Elektrom Au-Ag c) Amalgam Au-Hg-Ag d) Amalgam CuS-Hg e) Cıva sülfür (Au: altın; Ag: gümüş; Hg: cıva; HgS: cıva sülfür; CuS: bakır sülfür)

Cevherin çeşitli bölümlerinde altın taneleri gözlenebilir. Ancak, sadece EDX analizlerinin sonuçlarıyla mevcut olan farklı mineral fazları arasındaki ilişkileri tam olarak kurmak mümkün olmayabilecektir. Bu nedenle, bu numuneler için mikroskopik analizlerin yapılması önemlidir.

Sahada veya makroskopik gözlemler sırasında, Sudan'dan gelen amalgamlama atığı numunelerinin kumlu veya çakıllı bir dokuya sahip olduğu görülmektedir. Atık malzeme, renkli (hacimce $\approx$ %35) ve renksiz (hacimce $\approx$ %65) küçük kristaller içermektedir. Bu makroskopik gözlemler renksiz mineral fazlı çakılların muhtemelen kuvars olduğunu göstermektedir. Şekil 4.10'da, atık numunesinin Stereo Mikroskobu analizinin görüntüleri gösterilmektedir.

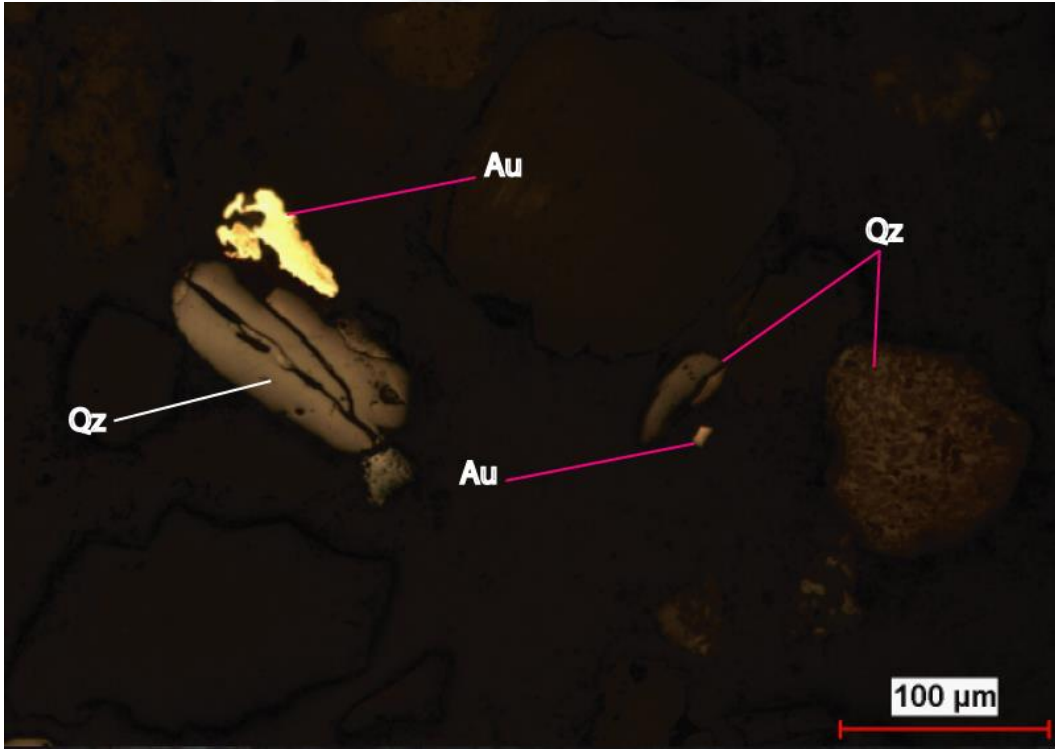
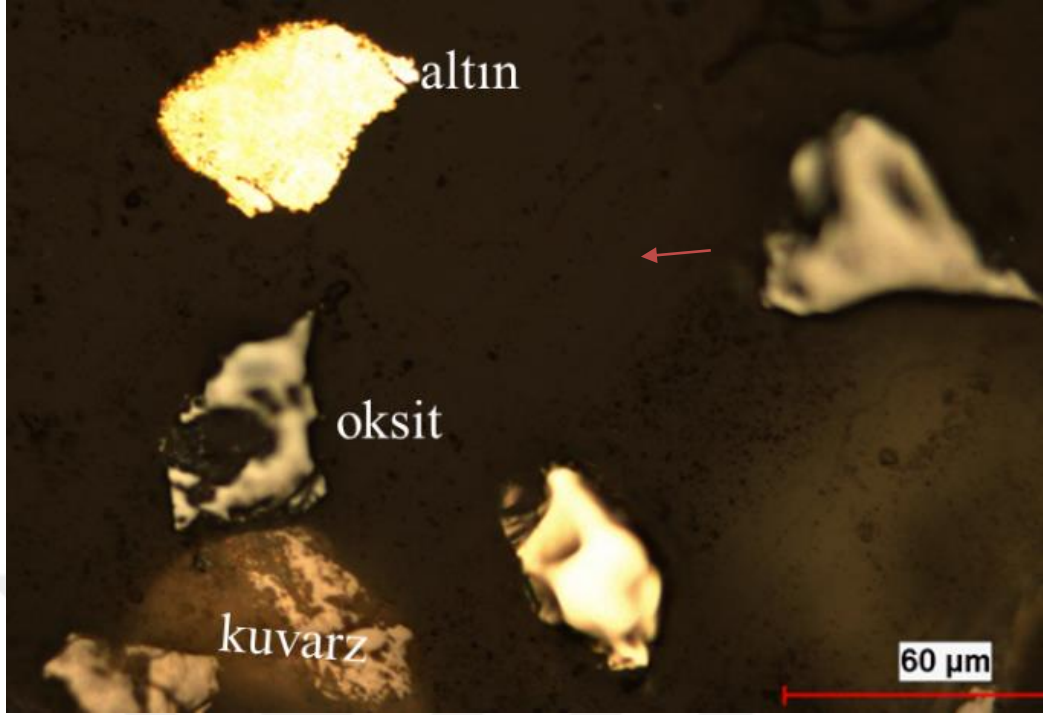


Şekil 4.10. Sudan örneğinin Stereoskop mikroskopluk ince kesitlerinin görüntüleri (Qz: Kuvars; Fe-Ti: Fe-Ti oksitler; Ag: Amalgam)

Bu görüntüler kuvarsın (ağırlıkça %92) baskın olduğunu ve Fe-Ti (ağırlıkça %7) ve gümüş (ağırlıkça <%1) oksitlerinin nadir olduğunu göstermektedir. Kuvars kristalleri kahverengi ve beyaz-gri renkli iri parçacıklardır (106 µm-300 µm). Benzer gözlemler Atbara bakır altın cevherlerinde de yapılmıştır (Sasmaz, 2020). Fe-Ti oksitlerin orta ve ince taneleri (50-106 µm) kırmızımsı kahverengi ve koyu kırmızı iken, amalgamın ince taneleri (<75 µm) güçlü bir metalik parlaklık ile karakterize edilir.

Polarize bir mikroskop altında bu örneklerin parlak kesitlerin daha detaylı bir incelenmesi, bu minerallerin kuvars, altın ve oksit kristallerinden oluştuğunu göstermektedir. Mika, barit ve zirkon kristalleri de mevcuttur.

Renksiz kuvars kristalleri (125-300 µm) çatlaklar göstermektedir. Numunede serbest altın kristalleri (20 ila 72 µm; hacimce <%1) dağılmıştır. Kuvars kristallerinde 20 µm altında altın tanelerinin kapanımları gözlenmiştir. Bu altın tanelerinin kapanması kuvars kristallerinin kenarlarında ve kuvars çatlakların boyunca meydana gelmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Sudan örneğinin polarize mikroskoplu parlak kesitlerinin görüntüleri (Au: altın; Qz: Kuvars)

Sudan'ın amalgamlama atığının kuvars mineralleri içine bulunan hapsolmuş küçük altın taneciklerinin varlığı, bu kalıntıların refrakter özelliklerine işaret etmektedir. Ancak kuvars kristallerinde bulunan altın tanelerinin kapanımları nadirdir ve bu cevherde bulunan

toplam altının sadece yaklaşık %10'unu temsil etmektedir. Bu durum, bu atığın geleneksel siyanürlenmesinin %80'den fazla altın kazanımı sağlayacağını göstermektedir. Bu nedenle Sudan'dan gelen cevherimiz refrakter bir cevher değildir (Marsden ve House, 2006; Zhou ve Cabri, 2004).

Bu sonuçlar, numunede bulunan altın metallerinin çok ince taneler olduğunu ve bu da liç işleminden önce fiziksel bir ön işlemin (ince öğütme) uygulanması gerektirmediğini gösterir (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2003; Deschênes vd, 2005; Davey, 2006 ve 2010).

4.2. Gravite Zenginleştirilmesi

Bu bölümde sunulan test sonuçları, Sudan'dan gelen amalgam atığı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Cevherin önce Şekil 4.1'de gösterildiği gibi cevheri tane boyut fraksiyonuna ayırmak için + 300 μm ile -10 μm arasında bir dizi elek kullanılarak eleme yoluyla işlenmiştir. Daha sonra, özgül ağırlığı yüksek (2,81 gr/cm^3) olması nedeniyle ağır sıvı ortam (HLS) olarak bromoform kullanılarak her boyut fraksiyonunda batırma/yüzdürme testleri yapılmıştır. Düşük özgül ağırlığa sahip gang mineralleri (kuvars) yüzer ve kalıntı olarak çıkarılırken yüksek özgül ağırlığa sahip altın mineralleri batmaktadır (Tablo 4.4).

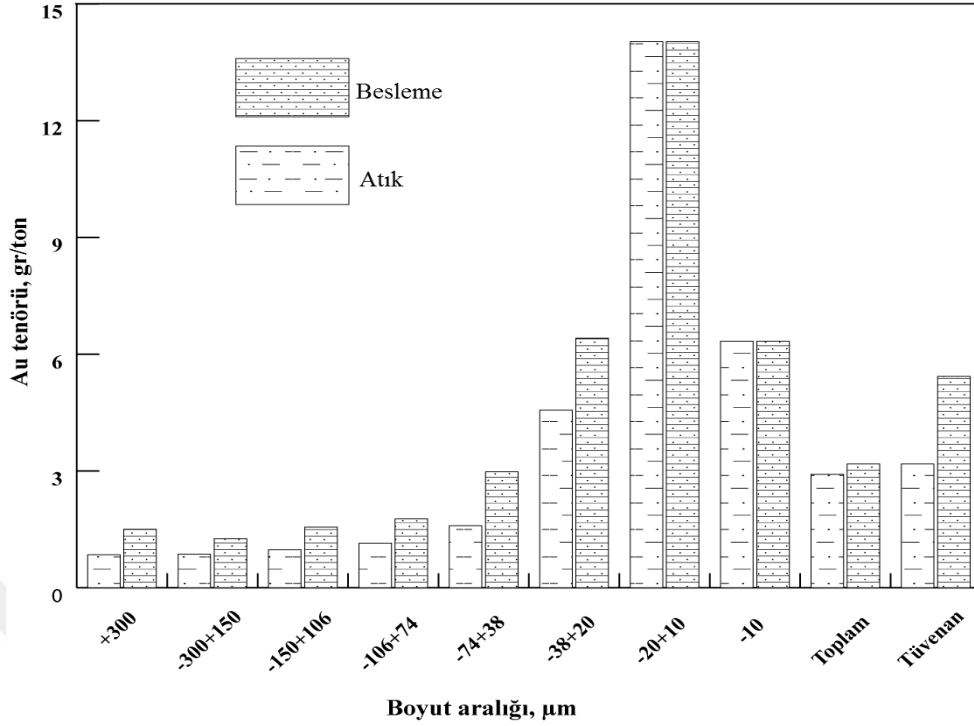
Aşağıdaki tabloda sunulan sonuçlar şunları göstermektedir:

Yüzen malzemelerin miktarları batan malzemelerin miktarlarından daha fazladır. Örneğin, +300 μm boyut fraksiyonunda, malzemenin %2'si batmakta iken %98'i yüzmektedir. Bu atıkların esas olarak bromoformdan (2.89 gr/cm^3) daha düşük özgül ağırlığa (2.65 gr/cm^3) sahip kuvarstan oluştuğu için bu beklenen bir durumdur. Öte yandan, batan malzemeler, yüzen malzemeler ve beslemeye kıyasla çok yüksek altın içeriğine sahiptir (Tablo 4.4). Bu, kuvars tanelerinin ağır ürün olarak reddedildiği ve tersine, bromoformdan daha yüksek özgül ağırlığa sahip altın ve sülfid minerallerinin (<%2) konsantrelere kabul edildiği anlamına gelir.

Şekil 4.12'de gösterilen sonuçlar, tüvenan, toplam ve her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen besleme ve atıktaki altın tenörünün dağılımını göstermektedir.

Tablo 4.4. Ağır ortam ayırımında elde edilen sonuçlar

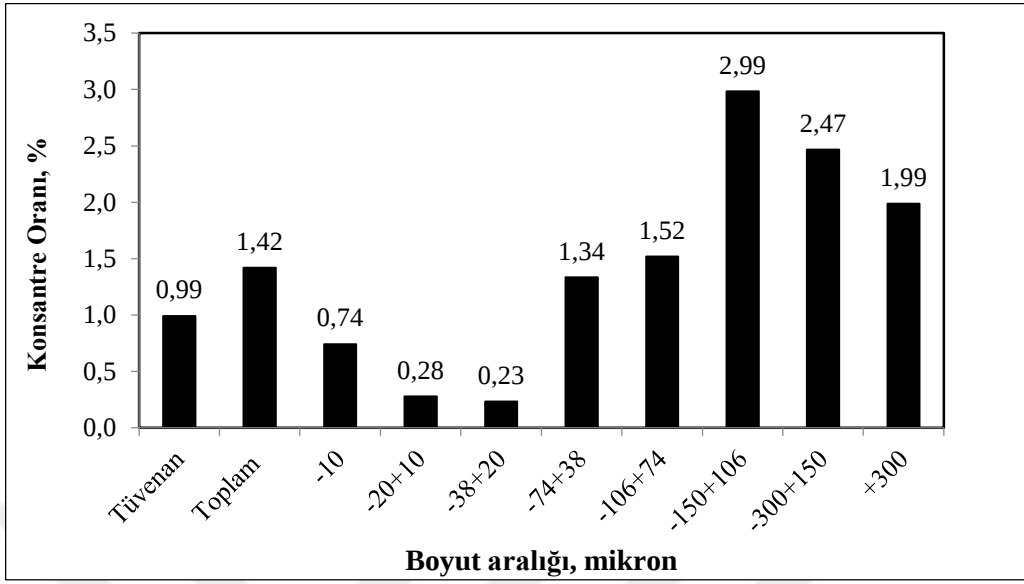
Boyut aralığı (µm)		Ürün tipi	Miktar (%)	Au tenörü gr/ton	Au dağılımı	Konsantre oran	Zenginleştirme oranı
300		Batan	2,00	33,675	44,62	50,11	22,36
		Yüzer	98,00	0,851	55,38		
		Besleme	100,00	1,506	100,00		
-300	150	Batan	2,47	16,857	33,02	40,48	13,37
		Yüzer	97,53	0,866	66,98		
		Besleme	100,00	1,261	100,00		
-150	106	Batan	2,98	20,491	39,07	33,58	13,12
		Yüzer	97,02	0,981	60,93		
		Besleme	100,00	1,562	100,00		
-106	74	Batan	1,52	42,342	36,27	65,91	23,91
		Yüzer	98,48	1,146	63,73		
		Besleme	100,00	1,771	100,00		
-74	38	Batan	1,33	105,478	47,18	74,95	35,36
		Yüzer	98,67	1,597	52,82		
		Besleme	100,00	2,983	100,00		
-38	20	Batan	0,24	788,016	28,96	424,17	122,86
		Yüzer	99,76	4,567	71,04		
		Besleme	100,00	6,414	100,00		
-20	10	Batan	0,28	14,035	0,28	359,00	1,00
		Yüzer	99,72	14,035	99,72		
		Besleme	100,00	14,035	100,00		
-10		Batan	0,74	6,335	0,74	134,53	1,00
		Yüzer	99,26	6,335	99,26		
		Besleme	100,00	6,335	100,00		
Toplam		Batan	1,42	66,076	24,62	70,41	17,33
		Yüzer	98,58	2,915	75,38		
		Besleme	100,00	3,812	100,00		
Besleme		Batan	1,91	120,958	42,56	52,30	22,26
		Yüzer	98,09	3,182	57,44		
		Besleme	100,00	5,434	100,00		



Şekil 4.12. Ağır ortamda her tane boyutu fraksiyonu, tüvenan ve toplam cevher için besleme ve atıktaki (yüzen ürün) altın tenörü (gr/ton)

Görüldüğü üzere, 20 μm 'den küçük ince tane boyutunda, beslemedeki ve atıktaki altın tenörleri eşitken, 20 μm 'den büyük tane boyutunda, tüvenanda ve toplamda, altın tenörleri beslemelerde atıklardan daha yüksektir. Bu, 20 μm 'den küçük, serbest veya silikatlar gibi bazı hafif gang mineralleri ile ilişkili altın tanelerinin yüzen fraksiyonda sürüklendiğini, 20 μm 'den büyük, serbest veya oksitler ve sülfürler gibi ağır gang mineralleri ile ilişkili, 20 μm 'den büyük altın tanelerinin ise batan fraksiyona rapor edildiğini göstermektedir.

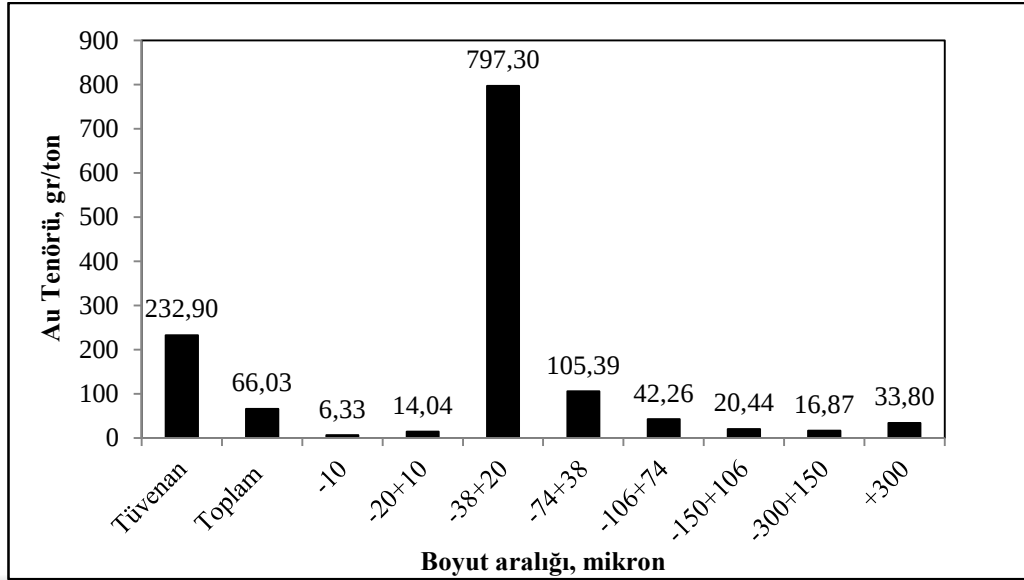
Şekil 4.13'te gösterilen sonuçlar, her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantrelerin oranlarını (%) gösterir. Tüvenan konsantrasyonu da gösterilmektedir. İri tane boyutunun konsantr oranı ince tane boyutu fraksiyonlarından daha yüksektir. Bu durum, iri tane boyutundaki yüksek konsantr değerlerinin, kuvars kristalleri içinde hapsolmuş altın tanelerinin serbestleşmemesinden kaynaklandığını ve bu kristallerin konsantrelere kabul edildiğini göstermektedir. İnce tane boyutundaki düşük konsantr değerleri ise Ağır Ortam Ayırmada düşük santrifüj kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Aslında, genellikle toz halinde olan ince altın taneciklerinin gravite zenginleştirilmesi, Knelson veya Falcon konsantratörlerde olduğu gibi bir santrifüj kuvveti kaynağı gerektirir (Ghaffari ve Farzanegan 2017a, 2017b; Katwika vd., 2018; Dehaine vd., 2019).



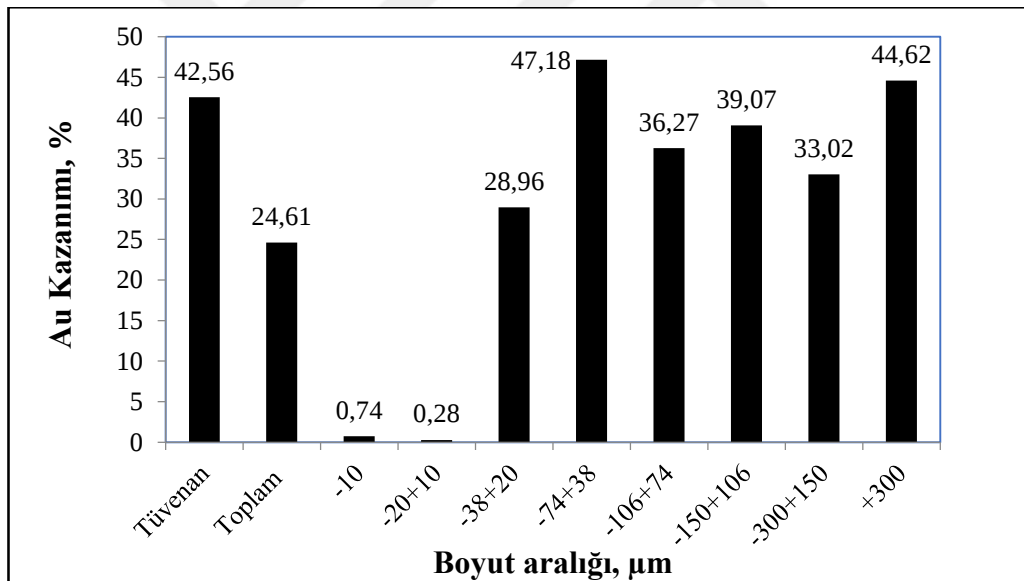
Şekil 4.13. Ağır ortam ayırımında her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantreler

Şekil 4.14, tüvenan, toplam ve her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantrelerin altın tenörü (gr/ton) gösterilmiştir. -38+20 μm konsantresindeki altın tenörünün çok yüksek olduğu (797,30 g/ton) ve -300+150 tanelerinin 50 katına (16,87 gr/ton) ve -74+38 μm tanelerinin yaklaşık 8 katına (105,39 gr/ton) ulaşabildiği belirtilmiştir. Bu durum, bu atıklardaki altın tanelerinin optimum serbestleşmesinin -38 ile +20 μm arasında olduğunu ve bu atıkların ince taneli altın karakterini gösterdiğini ortaya koymaktadır.

İri boyut fraksiyonlarının konsantrelerinde elde edilen düşük altın tenörleri, bu konsantrelerin esas olarak ağır gang minerallerinden (oksitler ve sülfürler gibi) oluşması ve altın tanelerinin nadir olması ve bu ağır minerallerle ilişkili olması nedeniyle olabilir. Ancak 25 μm 'den küçük parçacıklarda görülen konsantrasyon eksikliği, bu boyut fraksiyonlarında ölçülen düşük altın tenörlerini haklı çıkarmaktadır. Şekil 4.15, tüvenan, toplam ve her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen altın kazanımını gösterilmiştir. En iyi altın kazanımının %47,18 ile -74+38 μm 'lik tanelerde olduğu görülmektedir. Altın taneleri tamamen serbestleşmediğinden ve ayrıca ağır ortam yöntemiyle işlenmesi daha az etkili olacak olan ince taneli yapısı nedeniyle geri kazanımlar tüm boyut fraksiyonları için düşüktür (<%50).



Şekil 4.14. Ağır ortam ayırımında her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen konsantrelerin Au tenörü (gr/ton)



Şekil 4.15. Ağır ortam ayırmada tüvenan, toplam cevher ve her tane boyutu fraksiyonu için elde edilen Au Geri Kazanımı (%)

Bu nedenle, bu veriler ışığında, tüm altın kristallerinin kayada serbest olmadığını, mikroskopik analizlerle ortaya konduğu gibi kuvars kristalleri ile ilişkili olduğunu çıkarabiliriz. Kuvars kristallerini öğütülerek yapılacak bir zenginleştirme işlemi, 20 µm partikül boyutunda gözlemlendiği gibi, bu atıklar için yüksek altın kazanımına izin verir.

4.3. Atığının Siyanürleme Sonuçları

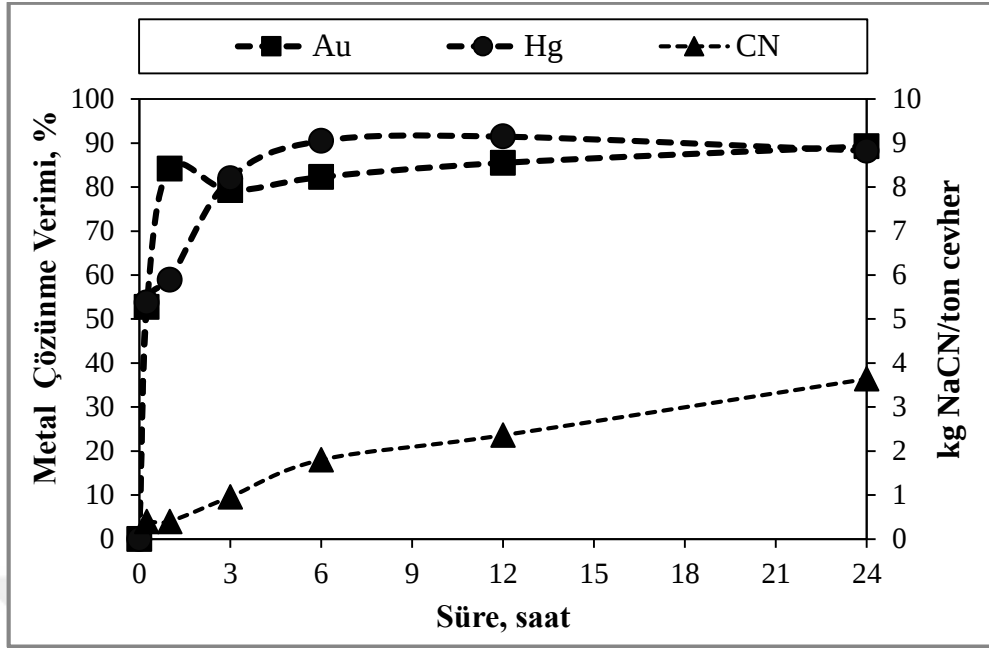
Sudan'dan elde edilen amalgamlama atığının siyanür liçi 24 saat sürede 1,5 gr/L NaCN'de, %30 katı oranında, 1,5 L/dk O₂ ve pH 11'de test edilmiştir. Au ve Hg'nin hemen hemen tümünün çözünmesi ilk 6 saat içerisinde gerçekleşmiştir. 6 saat sonrasında çözünme verimindeki artış fazla görülmemiştir. Ancak, Hg veriminde 12 saat sonrasında %91,5 iken 24 saat sonra %88,3'e düştüğü görülmüştür (şekil 4.16). Liç sonunda %90 Au, % 22 Ag, % 32 Cu ve %88 Hg verimi elde edilmistir ve toplam 3,6 (kg NaCN/ton cevher) siyanür tüketilmiştir (Tablo 4.5). Bu sonuçlar, bakırın düşük geri kazanımının, çeşitli bakır minerallerinin, özellikle de siyanür liçiyle yavaş reaksiyona giren bakır sülfürlerin varlığından kaynaklandığı düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

Tablo 4.5. Atıklardan siyanürleme ile metallerin ekstraksiyonu

Element	Kazanım (%)
Au	90
Hg	88
Cu	32
Ag	22

Bu atıklarda, gözlenen gümüş minerallerin elektrik ve amalgamlamış gümüş (Hg-Ag) ve bunlar siyanür çözeltisinde çözünürler. Gümüş için kazanımlarının düşük olması, akantit, arjantit vb. gümüş sülfür minerallerinin muhtemel varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlar siyanür ile yavaş reaksiyona girer (Yoğurtcuoğlu ve Alp, 2018). Bu sonuçlar altın ve cıvanın çözünmesinin çok verimli olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Kantarcı, (2020) tarafından da elde edilmiştir. Fakat bazı araştırmalarda sadece %10 ila %30 cıva çözünmesi rapor edilmiştir (Gabby, 2013; Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984). Bu durum Hg'nin cevher içerisinde bulunuş şekline kaynaklanmaktadır. Geleneksel siyanür liçiyle kazanılabilen Au ve Hg verimleri sırasıyla %90 ve %88'dir. Siyanür liçinde altın ve cıvanın çözülmesinin kimyasal reaksiyonları şunlardır;

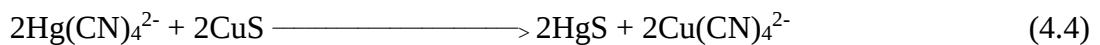
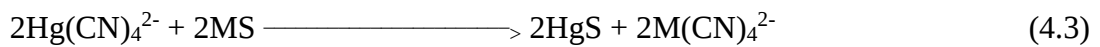


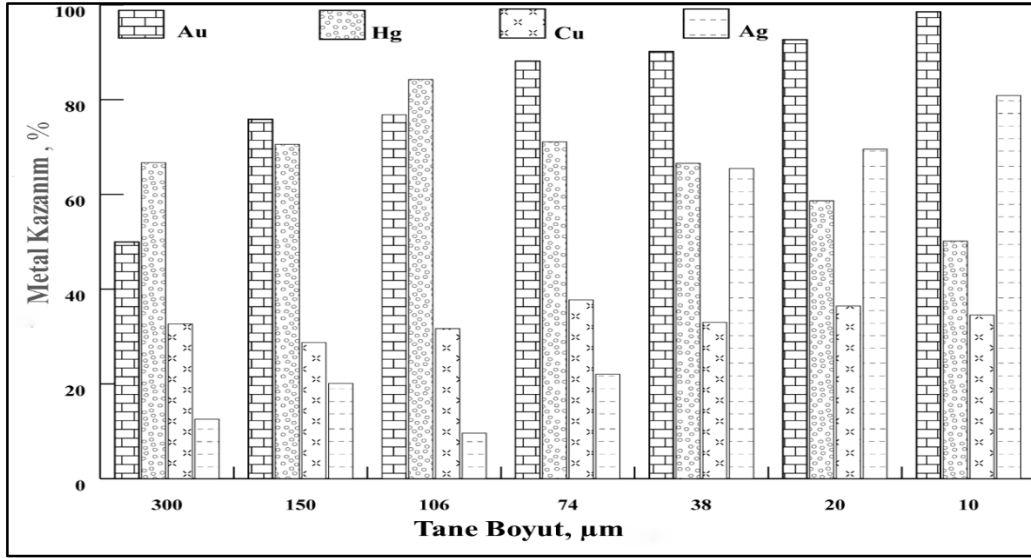


Şekil 4.16. Sudan amalgamlama atığının siyanür liçi esnasında metal çözünme verimi (1,5 g/L NaCN; 22 °C pH=11; 1,5 L/dk O₂; Katı oranı: %30; 450 dev/dk)

Kazanılan Au (çözünmüş Au), serbest (Au), elektрум (Au-Ag) veya amalgam (Au-Hg) biçiminde olacaktır. Kazanılan Hg, bir amalgam (Au-Hg, Hg-Ag, Au-Hg-Ag ve Hg-Cu) şeklinde olacaktır. Kalan %10 Au'nun çözünmeyen kısmı, refrakter yapıda Au olarak kabul edilecektir (mesala kuvars kristallerinde kapanan Au). Çözünmemiş Hg'nın %12'si, siyanür çözeltinde çözünmeyen HgS olarak mevcut Hg olarak kabul edilecektir. Hg veriminde görülen düşüş, cıvanın HgS olarak çökmeye başlaması olarak yorumlanabilir (4.4).

Bu cevherin mineralojik analizlerinin sonuçları, HgS formülüne sahip bir zinober mineralinin varlığını göstermemiştir. Fakat amalgamlamada kullanılan metalik cıva, görülen Hg-Cu ve HgS komplekslerini oluşturmak için CuS, CuFeS, FeS ve PbS gibi belirli minerallerin yüzeyi ile reaksiyona girerek HgS oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Mineralojik sonuçlara göre, siyanür liçinde 100% altın kazanımının olmamasının nedeninin, altının kuars mineralleri içerisinde kapanım olarak bulunmalarından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte, her tane boyutu fraksiyonu için metallerin (Au, Hg, Ag ve Cu) kazanım testleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.17'de sunulmuştur.



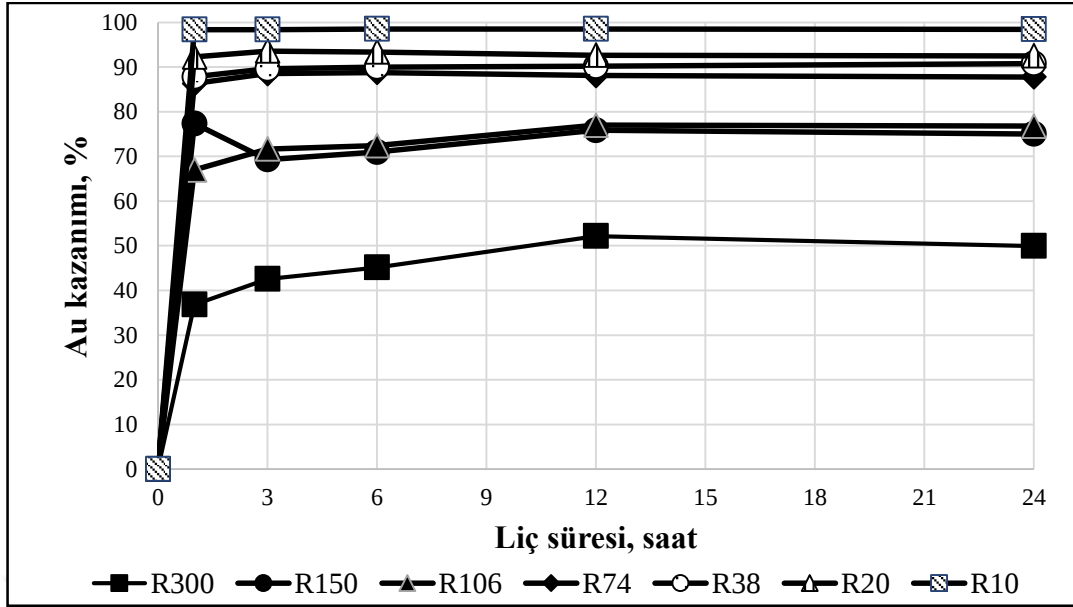


Şekil 4.17. Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au, Ag, Cu ve Hg kazanımı (1,5 g/L NaCN; 23 °C pH=11; 1,5 L/dk O₂; Katı oranı: %30; 450 dev/dk)

Bakırın ekstraksiyonu, çalışılan tane boyutu fraksiyonlarında aşağı yukarı sabittir. Altın ve gümüş geri kazanımları azalan tane boyutu ile artmaktadır, bu da altın ve gümüş tanelerinin iri partikül fraksiyonlarında tamamen serbest kalmadığını doğrulamaktadır. Cıvadan farklı olarak, ince partikül fraksiyonlarında verimde bir düşüş gözlenir ve iri partiküllerde geri kazanım sabit değildir. Bu durum, siyanat ve cıva hidroksit iyonları arasında zayıf bir bağ olduğunu ve bunun da liç çözeltisinde HgS şeklinde cıva çökeltme reaksiyonuna yol açabileceğini göstermektedir. Sandberg vd., (1984)'ün kimyasal denklemine göre (4.3), bu cıva çökeltmesi yukarıdaki Denklem 4.4 'e göre gösterilebilir.

Cevherin her tane boyutu fraksiyonunda yapılan siyanür liçi kinetiği Şekil 4.18'te gösterilmiştir. Tane boyutunun azalmasıyla siyanür liçi Au kazanımında önemli bir artış gözlenmiştir. Au kazanımının çoğu (>%85) -20 µm boyutundaki fraksiyonlarda elde edilmiştir. + 106 µm iri tane boyutu fraksiyonlarında, Au kazanımının büyük bir kısmı liç süresinin ilk 1-12 saatlik sürede gerçekleşmekte ve sonrasında artışı olmamaktadır.

-75 µm ince tane boyutu fraksiyonlarıyla iken, Au maksimum kazanımı liç süresinin ilk 1,5 ila 2 saatlik liç işleminde elde edilmiştir. İnce tane fraksiyonlarıyla yüksek altın verimleri ve hızlı liç kinetiği elde edilmesine rağmen istenilen verim elde edilememiştir. Bunun nedenleri, bazı altın tanelerinin siyanürün ulaşamayacağı şekilde cevher matrisindeki çok ince karakterine bağlanabilir. İri tane boyut fraksiyonlarda altın verimlerinin düşük çıkması (%50-70) ve yavaş liç kinetik eğrileri, cevherin çok küçük bir oranının refrakter karakterli olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.18. Tane boyutuna bağlı olarak siyanür liçi Au kazanımı (1,5 g/L NaCN; 23 °C, pH=11; 1,5 L/dk O₂; Katı oranı: %30; 450 dev/dk)

Büyük kuvars kristallerinde, kapanımlar şeklinde nadir bulunan ince altın taneleri bulunur. Böylece liç sırasında siyanür, bu ince altın tanelerinin temas yüzeyine onları çözmek için ulaşamamıştır. Bu sonuçlar, atıktaki bulunan altın tanelerinin çok ince taneler halinde olduğunu ve bunun da liç işleminden önce fiziksel bir ön işlemin mesala ince öğütme uygulanması gerektiğini gösterir (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2003; Deschênes vd., 2005; Davey, 2006 ve 2010; Sayiner vd., 2010).

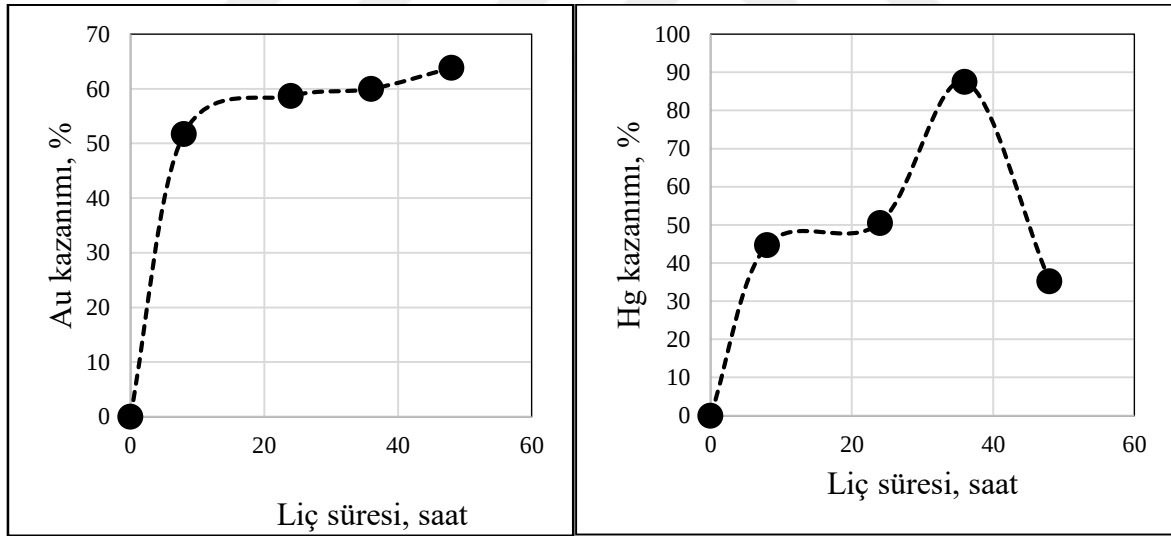
4.4. Sudan Amalgam Atığının Glisinleme Testleri Sonuçları

Yakın zamanda, farklı glisin konsantrasyonlarında (0,5-1-2M) 23–65°C sıcaklık koşullarına sahip şişe testlerinde ve karıştırılmalı reaktörlerde oksidan olarak oksijen, hava veya hidrojen peroksit kullanılarak altın cevherinin alkalik glisin liçi ile ilgili kapsamlı çalışmalar rapor edilmiştir (Aylmore, 2005; Oraby ve Eksteen., 2014a; Oraby ve Eksteen., 2014b; Eksteen ve Oraby., 2015; Eksteen ve Oraby, 2015; Altınkaya vd., 2020). Bu çalışmada, alkalik glisin liç sisteminde oksidanların amalgam çözünmesi (Au-Hg) ve liç kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda glisin ve oksidanların farklı konsantrasyonlarda uygulama sonuçları incelenmiştir.

4.4.1. Ön Çalışmalar

4.4.1.1. Ön Liç Deneyleri

İncelenen cevher hakkında ön deneme yapılmış olup amino asit türü olan glisin ile liç yapıldığında altının ve birlikte bulunduğu cıvanın kabul edilebilir verimlerle çözüldüğü belirlenmiştir. Glisin liçi ön deneme çalışması sonucunda; liç süresi attıkça Au kazanım verimin arttığı ve 48 saat sonunda %63,84 verimle Au kazanımının gerçekleştirdiği, Hg çözünmesinin ise 36 saat sonunda maksimum %87,48 verimlere ulaşıldığı, 48 saat sonrasında ise verimde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.19). Bu sonuçlar, Hg'nin amino asit liçi ile altınla birlikte çözüldüğünü göstermekle beraber liç performansına etkileyen faktörlerin detaylı olarak incelenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Cıvanın verimli bir şekilde altınla beraber çözüldürülebilmesi aynı zamanda çözülmüş cıvanın glisinli liç çözeltilerinden seçimli ve verimli bir şekilde ayrılmasının sağlayacak proseslerin ve proses değişkenlerinin araştırılmasını ortaya çıkarmaktadır.



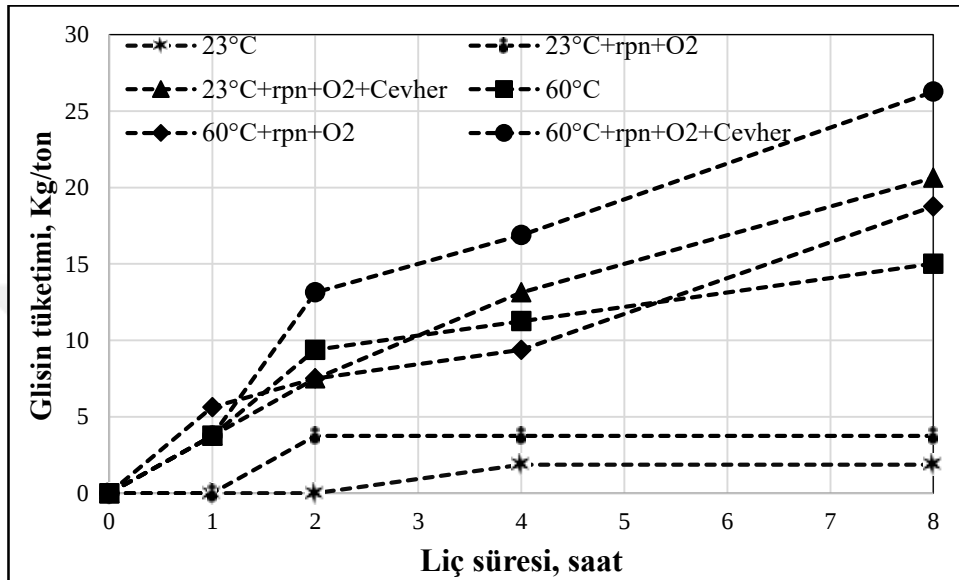
Şekil 4.19. Amalgamlama atıklarından Glisin liçi Au ve Hg kazanımı (1 M Glisin; 60°C; pH: 12; hava: 2 L/dk; Katı oranı: %20; 600 dev/dk)

4.4.1.2. Sıcaklık, pH, Karıştırma Hızı, ve Oksijenin Glisin Liçi Üzerine Etkileri

Glisin liçinin ekonomik ve çevresel etkileri nedeniyle, liç deneyleri sırasında kaybedilen ve tüketilen glisin miktarlarına ilişkin testler yapılmıştır. Atık çözeltisinin

detoksifikasyon gereklilikleri nedeniyle, bir çözünme deneyi için gereken reaktifin tam konsantrasyonunun belirlenmesi, liç artıklarının arıtılması maliyetlerini azaltabilir.

Sıcaklık, hava ve karıştırma hızının liç sırasında glisin bozunmasına etkileri test edilmiş ve sonuçlar aşağıdaki şekil 4.20’de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Sıcaklık, pH, karıştırma hızı, ve oksijenin glisin liçi üzerine etkileri (g/L)

Altın ve diğer metallerin glisinlenmesine yapılan son çalışmalar, bu liç yönteminin yalnızca çok alkali bir ortamda etkili olduğunu göstermiştir (Oraby ve Eksteen., 2015a; Oraby ve Eksteen., 2015b; Eksteen ve Oraby., 2015; Eksteen ve Oraby, 2015; Altınkaya vd., 2020), bu nedenle tüm testler pH 12’de gerçekleştirilmiştir.

Yapılan testlerin sonuçları aşağıda verilen sonuçları ortaya koymuştur;

- Glisin, liç süresiyle bozunur (sırasıyla 1 saat için 3,7535 ve 8 saat sonra ve 26,2745 g/L tüketime ulaşır)

- Oksidan olarak O₂ kullanımı bozunmayı etkiler, O₂ varlığında 1,876 g/L’den 3,7535 g/L glisin tüketimi gerçekleşiyor.

- Sıcaklık, en yüksek glisin tüketim oranına sahip faktör olarak kabul edilir (23 °C’de 1,876 g/L ve 60 °C’de 15,014 g/L).

- Glisin tüketimi cevherin çözünme oranını ve çözünme kinetiğine de bağlıdır. 60 °C’de verim %61 Au var ve 23 °C’de gözlemlenen verimden (yaklaşık %12 Au) daha yüksektir. Bu durum, aynı cevher üzerinde yapılan deneylerin 23°C’de 20,64 g/L’ye karşılık 60 °C’de 26,2745 g/L’lik yüksek glisin tüketim oranını ortaya çıkarmaktadır.

Sıcaklığın yüksek olduğu zamanlarda glisin tüketiminin çok daha önemli hale geldiği unutulmamalıdır. Öte yandan, oda sıcaklığında, çözünme hızı da düşük olsa bile tüketim düşüktür. Bununla birlikte, 23 °C’de metal çözünme oranını iyileştirebilen bir yöntemin geliştirilmesi, bu liç tekniğinin ekonomik ve çevresel zorluklarını karşılayabilir.

4.4.2. Oksijenli Glisin Liç Deneyleri

Önceki çalışmalar, oksidan(lar) varlığında ve farklı sıcaklık seviyelerinde alkali glisin çözeltilerinin değerli metalleri çözdüğünü göstermiştir (Altınkaya vd., 2020; Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby ve Eksteen, 2015; Aylmore, 2005; Oraby ve Eksteen, 2014, Oraby vd., 2017). Oksidan olarak oksijen ile altın glisin liç proseslerinin araştırmalar (Aylmore, 2005), glisin ve altın arasındaki reaksiyonun aşağıdaki Denklem 4.5’e göre bir Au-glisinat kompleksi ($\text{Au}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2^-$) oluşumuna yol açtığını göstermiştir;



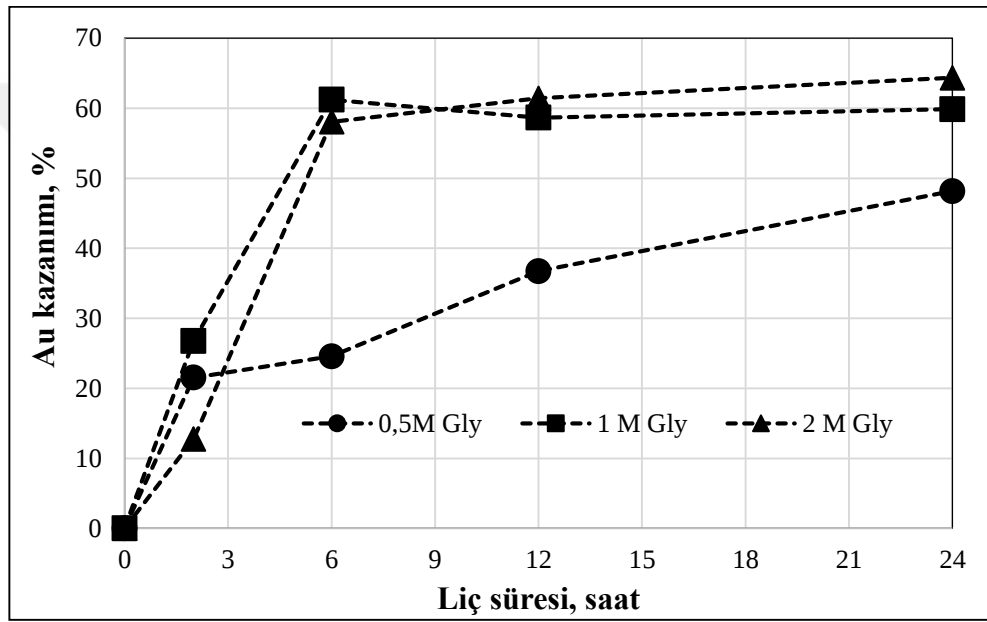
Ancak bir altın amalgamasyon cevherinin liçi durumunda, altının çözülmesinden sonra Hg^{2+} iyonları çözeltide serbest kalacaktır ve bu Hg^{2+} iyonları ile glisinat iyonları arasında aşağıdaki Denkleme 4.6’ya göre reaksiyonlar olabilir;



Altın ve cıvanın oksitlenmesi ve glisin ile kompleksleşmesi için oksijenin gerekli olduğu yukarıdaki Denklem 4.5 ve 4.6’da gösterilmiştir. Tanda ve arkadaşlarına (2019) göre, glisin çözeltilisinde artan çözünmüş hava (ÇH) konsantrasyonu ile metal çözünmesi artar. Benzer şekilde polimetallik bir cevherin siyanürleme ile çözünmesinin siyanür ve çözünmüş oksijen tüketiminde önemli bir artışa yol açtığını göstermiştir (Azizi vd., 2012a; 2012b; Dai ve Jeffrey, 2006; Liu ve Yen, 1995). Bu çalışmada Sudan’dan alınan altın amalgam atıklarının glisin ile liçi için oksijen, 5 L/dk’lık bir akış hızı liç çözeltilisine aktarılmıştır (Şekil 3.3). Kullanılan glisin solüsyonlarının konsantrasyonları 0,5M ile 2M arasında, pH 10 ile 12,65 arasında ve sıcaklık 23 ile 60 °C arasında değişmektedir.

4.4.2.1. Glisin Konsantrasyonunun Etkisi

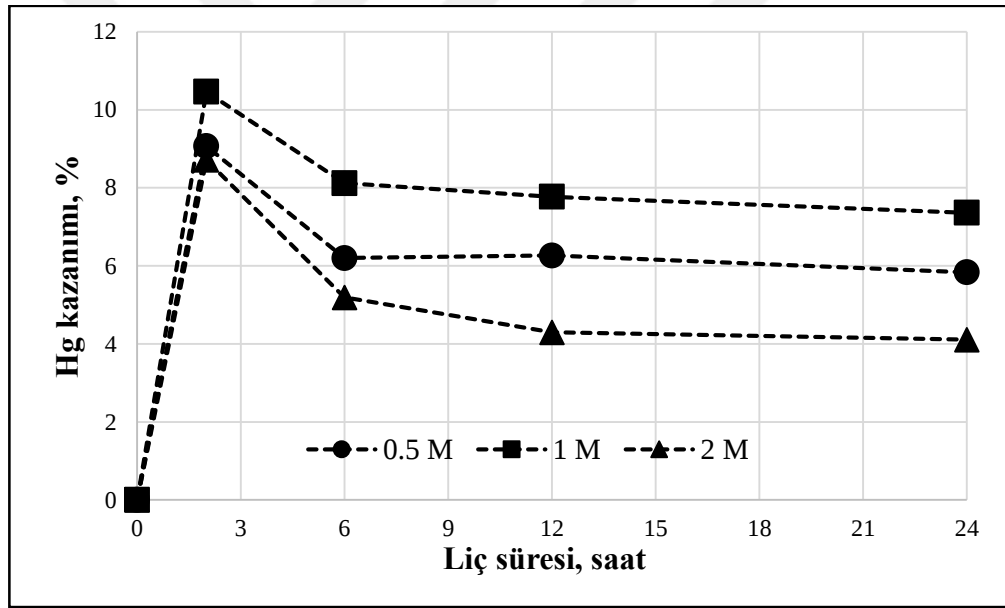
Çalışmada ilk olarak farklı konsantrasyon seviyelerinde (0,5-2 M) glisinin altın ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Liç sonunda Au verimleri %48 ile %64 arasında değişmiştir. 0,5 M'den 1 M'ye artan glisin konsantrasyonu ile altın ekstraksiyonu artarken 2 M konsantrasyonda daha fazla glisin bulunması durumunda altın çözünmesinde önemli bir artış gözlenmemiştir. Farklı glisin konsantrasyonu seviyelerinde altın çözünmesinin sonuçları Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.21. Glisin konsantrasyonunun altın çözünmesi üzerindeki etkisi (T = 60°C; hava: 2 L/dk; pH: 12; katı oranı: %20; 600 dev/dk -80 mV < Eh < -40 mV).

İncelenen tüm konsantrasyonlarda, çözünmenin neredeyse lineer olduğu ve çoğunun deneylerin ilk 6 saatinde sağlandığı benzer bir eğilim gözlenmiştir. 0,5 M glisin ile gerçekleştirilen liç işleminde 1 ve 2 M glisin ile yapılan liç işlemine nazaran Au kazanımı daha yavaş olduğu görülmektedir. Sırasıyla 0,5, 1 ve 2 M glisin liçi sonucunda %20, %59 ve %61 Au kazanımı elde edilmiştir. 1 M'nin üzerindeki glisin konsantrasyonunda verimde çok önemli bir artış olmadığı için, bu, sterik engellenmenin baskın olduğu aşamaya ulaşıldığı ve daha yüksek glisin konsantrasyonları sağlanarak daha fazla ek verim elde edilemeyeceği anlamına gelebilir (Oraby vd., 2019). Gerçekten de, maksimum altın çözünmesi 24 saat sonra %64,34 ve 12 saatlik liçten sonra %61,42'dir. Kinetik eğri hala doğrusaldır. Bu; sürekli

ancak çok yavaş bir oranda bir altın çözünmesini göstermektedir. Ekstraksiyon yüzdesini en üst düzeye çıkarmak için bu cevherin çok uzun bir süre (150 saat gibi) liçi tavsiye edilebilir. Bu cevher için, 1M glisin konsantrasyonu, altın ekstraksiyonu için çözücünün optimum konsantrasyonu olarak tahmin edilmektedir. Glisin konsantrasyonunun Hg ekstraksiyonuna etkisi Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Farklı konsantrasyon seviyelerinde (0,5-2 M) glisin çözeltilerinde, liç sonunda elde edilen Hg çözünme oranları %4,11 ile %7,36 arasında değişmektedir. İncelenen tüm glisin konsantrasyonlarında benzer bir eğilim gözlenmektedir. Hg çözünmesi, liçin ilk iki saatinde (%10) artmaktadır. 3 ila 6 saat arasında çözünme azalır (%10,46’dan %5,95’e) ve 6 saat sonra çözünme hızındaki düşüş liç sonuna kadar çok yavaşlar (Şekil 4.22). Gözlenen Hg çözünme yüzdesindeki azalma, ortam içinde Hg’nin çökelmeye başlamasında kaynakladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Glisin konsantrasyonunun cıva çözünmesine etkisi (T = 60°C; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; -80 mV < Eh < -40 mV)

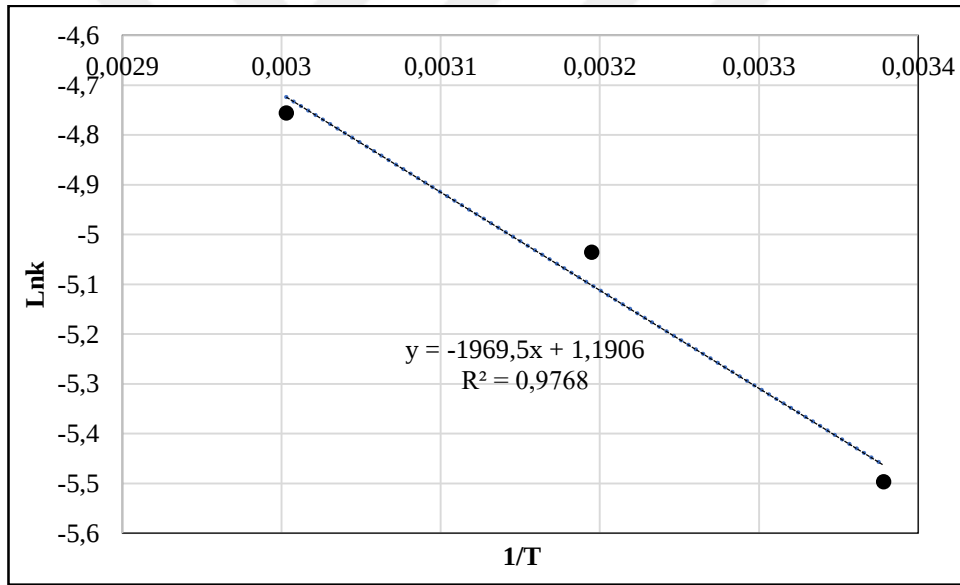
4.4.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışmada, glisin çözeltisinin sıcaklığının altının çözünmesine etkisi değerlendirilmiştir. 24 saatlik liçten sonra elde edilen altın çözünmesi 23 °C’de %6,75, 40 °C’de %20 ve 60 °C’de %60 olmuştur (Tablo 19). Şekil 4.24’te, farklı sıcaklık seviyelerinde altının çözünmesinin kinetik değişimini göstermektedir. Oda sıcaklığında ve 40 °C’de altının

çözünmesi yavaş ve minimumdur, 60 °C’de altının çözünmesi hızlıdır ve ilk 6 saatlik liç sırasında maksimum %60’a ulaşılır. Sıcaklık arttıkça altının çözünmesinin arttığı görülmektedir. Literatürde daha önce bildirildiği gibi (Eksteen ve Oraby, 2015; Oraby vd., 2019; Oraby ve Eksteen, 2015b; Altınkaya vd., 2020), Au’nun çözünmesi, reaksiyon hızı (k) ile ilişkili olabilir. Bu reaksiyon hızı (k), Denklem 4.7’de gösterilen Arrhenius Denkleminde göre sıcaklıkla güçlü bir şekilde ilişkilidir:

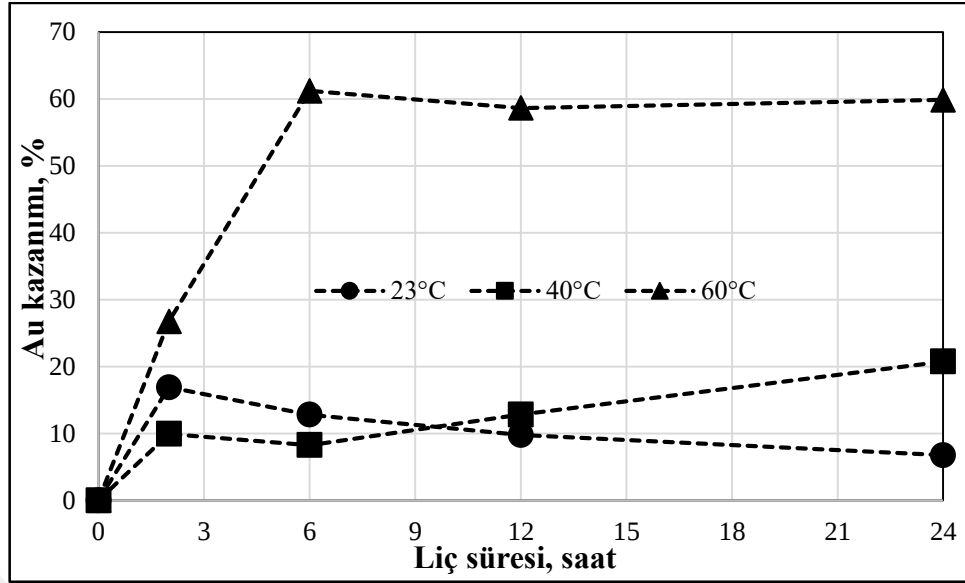
$$K=Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.7)$$

Burada; K: hız sabitidir (mol/m² s), E_a: aktivasyon enerjisidir (J/mol), R: gaz sabitidir (8.314 J/K mol), T: mutlak sıcaklıktır (K); ve A: üstel Arrhenius faktörüdür.



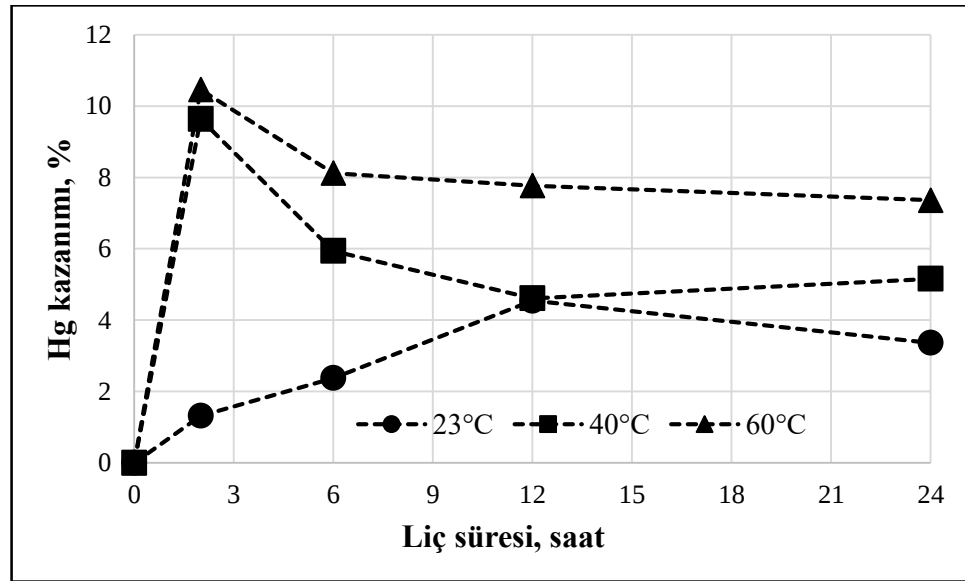
Şekil 4.23. Arrhenius Denkleminde göre, sıcaklığın altının çözünme hızına etkisi

Altın-glisin reaksiyonunun difüzyon kontrollü bir reaksiyon mu yoksa kimyasal olarak kontrollü bir reaksiyon mu (REDOX reaksiyonu) olduğunu belirlemek için, altının çözünmesi için aktivasyon enerjisi, l_nk’nin bir fonksiyonu olarak 1/T grafiğinin yönlendirici katsayısından hesaplanmıştır (Şekil 4.23). Hesaplanan aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 16,4 kJ/mol olmuştur. Power ve Ritchie (1975) tarafından daha önce bildirildiği gibi, difüzyon kontrollü çözünme reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi 25 kJ/mol’dan küçüktür. Bu, glisin çözeltisinde altın amalgam çözünmesinin difüzyonla kontrol edildiğini gösterir.



Şekil 4.24. Sıcaklığın altın çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; $-80\text{mV} < E_h < -48\text{ mV}$).

Sıcaklığın cıva çözünmesine etkisi, alkali glisin çözeltisinde zayıf bir Hg çözünmesi gösterir. 23°C'de (oda sıcaklığında), 40 ve 60°C'de, 24 saatlik liçten sonra Hg'nin çözünme oranı sırasıyla %3,37, %5,16 ve %7,36'dır. Bununla birlikte, Hg çözünme kinetiği açısından, 45 ve 60°C'de gerçekleştirilen deneyler, 1 ve 2 M glisin konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyler sırasında açıklananlara benzer eğilim eğrilerine sahiptir (Şekil 4.25).

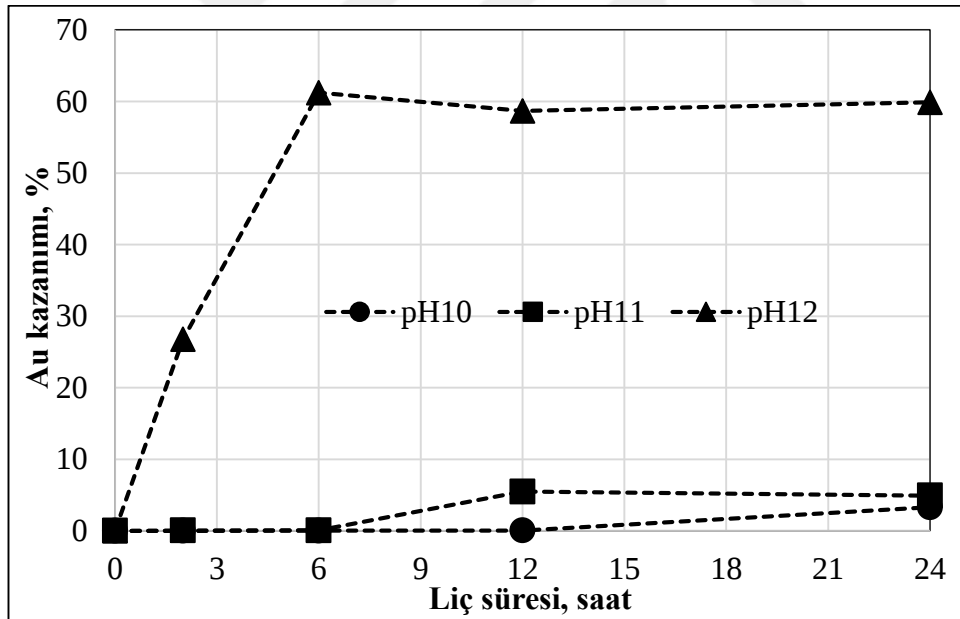


Şekil 4.25. Sıcaklığın cıva çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; pH: 12; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; $-80\text{mV} < E_h < -48\text{ mV}$).

23 °C’de gerçekleştirilen deney, ilk 12 saatlik liç sırasında artan ve zayıf bir çözünme oranı (%4,55) göstermektedir. 12 saat sonra çözeltideki Hg veriminde yavaş bir azalma olmaktadır (24 saat sonra %3,37).

4.4.2.3. pH’ın Etkisi

pH’ın altının çözünmesine etkisi farklı seviyelerde incelenmiştir. Deneylerin sonuçları, 24 saatlik liçten sonra pH 10, 11 ve 12’de altının liç oranlarının sırasıyla %3,30, %5,48 ve %61 olduğunu göstermiştir. Bu, liç pH’sının 10’dan 12’ye artmasıyla altının çözünmesinin önemli ölçüde arttığını gösterir. Liç sonuçları Şekil 4.26’da gösterilmektedir. pH 10 ve 11’de, deneylerin başlangıcında altının çözünmesi çok yavaş (0-6 saat arasında %0’a çok yakın) iken liç süresinin geri kalanında biraz artmaktadır. Öte yandan, pH 12’de bu deneydeki maksimum çözünmeye 6 saatlik liçten sonra ulaşılmıştır.



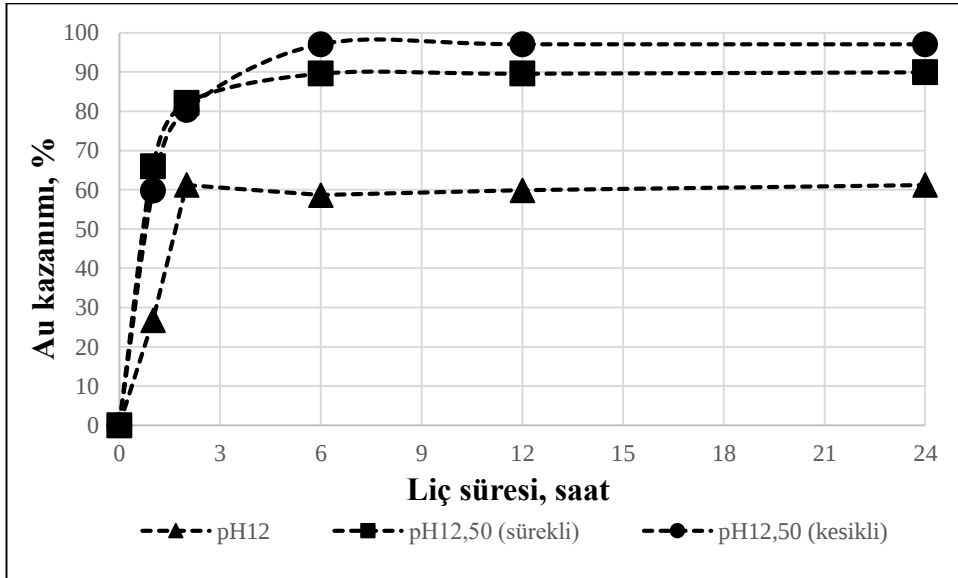
Şekil 4.26. pH’ın altın çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; - 80mV < Eh < -20 mV).

pH 12,5’e ayarlandığında, 24 saatlik liçten sonra %89,97’lik bir altın çözünme oranı elde edilmektedir. Analiz sonuçları Şekil 4.27’de gösterilmektedir. Liç kinetiği, pH 12’ye kıyasla pH 12,50’de daha yüksek bir altın çözünme hızı göstermektedir. pH 12,50’de, 6 saatlik liçten sonra maksimum çözünmeye neredeyse ulaşılmıştır.



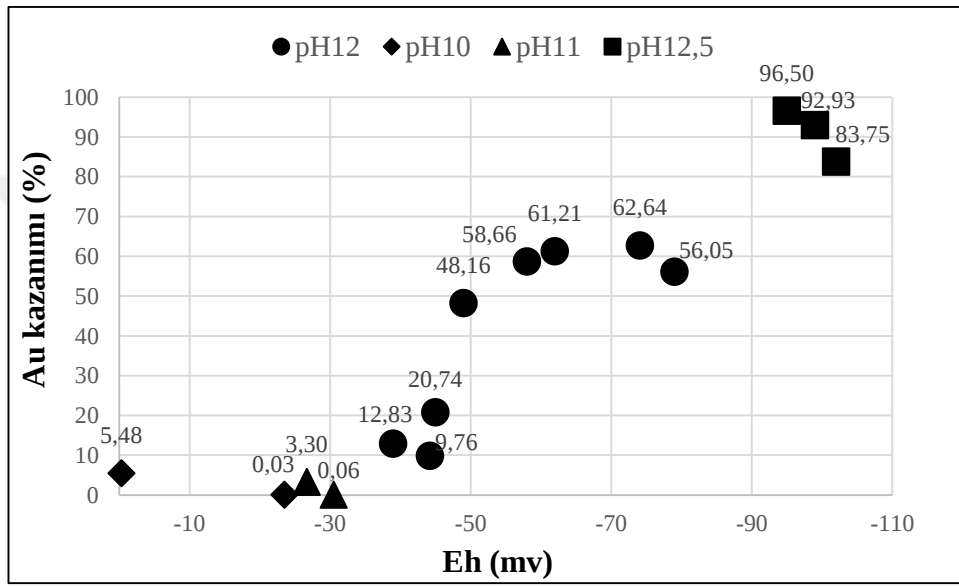
Şekil 4.27. pH'nin (12,5) altın çözünmesine etkisi (Glisin:1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $E_h < -101$ mV).

pH'nin 12,50'ye ayarlanmasının altın çözünmesine ve liç kinetiği etkisi, sürekli ve kesikli liç sistemleri için incelenmiştir. Böylece, 24 saat sonra sürekli ve süreksiz liçin Au verimleri sırasıyla %89,97 ve %97 olmuştur. Analiz sonuçları Şekil 4.28'te gösterilmektedir.



Şekil 4.28. pH'nin (12,5) altın çözünmesine etkisi: sürekli ve kesikli liç sistemleri eklemiştir (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk $E_h < -101$ mV).

Sürekli ve süreksiz liç kinetiği, eğrilerin çok yakın ve doğrusal olduğu deneylerin başlangıcında benzer bir liç eğilimi gösterir. Daha sonra, 6 saatlik liçten sonra, sürekli liç ile karşılaştırıldığında süreksiz liç yaklaşık %10 artar. 6 saat sonunda maksimum altın çözünmesine ulaşılır ve liç hızı liç sonuna kadar neredeyse sabit hale gelmiştir. Ayrıca altının çözünmesinin ortamın pH ve Eh koşullarına bağlı olduğu bildirilmiştir (Korobushkina vd., 1983). Farklı pH ve Eh seviyelerinde ölçülen Au verimleri Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Oksijenli bir glisin çözeltinde pH ve Eh’nin bir fonksiyonu olarak Au verimi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk).

Yukarıdaki Şekil 4.29’da görülebileceği gibi:

- ❖ pH 10 ve 11’de alkali glisin çözeltilerinde, $Eh < -30$ mV ve bu koşullar altında altının çözünmesi %0–%5,5 olup çok düşüktür.
- ❖ pH 12’de, -80 mV $< Eh < -40$ mV arasındadır ve %12–%64 altın çözünmesi gözlemlenmiştir. Ancak bu sonuçlarla verim yetersizdir.
- ❖ pH 12,50’de, $Eh > -101$ mV olup ve %80–%96,5 altın çözünmesi elde edilmiştir.

Elektrokimyasal temel ilkeler göre bir çözeltide, metalden daha yüksek Eh değerine sahip bir çözücünün metalden elektron kazanma eğiliminde olacağını, yani metali oksitleyerek yükseltir. Daha düşük bir Eh değerine sahip bir çözücü, metalin yararına elektron kaybetme eğiliminde olacaktır (yani metali indirgeyerek oksitlenir). Gözlemlerin sonuçlarına göre, pH 10 ve 11’de ve $Eh > 20$ mV’de çözücünün Eh’si altın metalinden daha büyük olacaktır. Bu çözücü, elektronları yakalama ve cevherde bulunan altını oksitleyerek

indirgenme eğiliminde olacaktır. pH 12 ve Eh <-40 mV'de, bu çözücünün elektron kaybetme ve cevherde bulunan metalleri indirgeyerek oksitleme afinitesi olacaktır. Son olarak, pH > 12,5 ve Eh <-80mv olduğunda, altın metallerinin indirgenmesi çok etkili olacaktır. Bu çalışmada, sodyum hidroksit ile pH ayarlaması yapılmış ve ortamda gerçekleşecek kimyasal reaksiyonlar şunlardır (Aymore 2005):

* pH < 10:



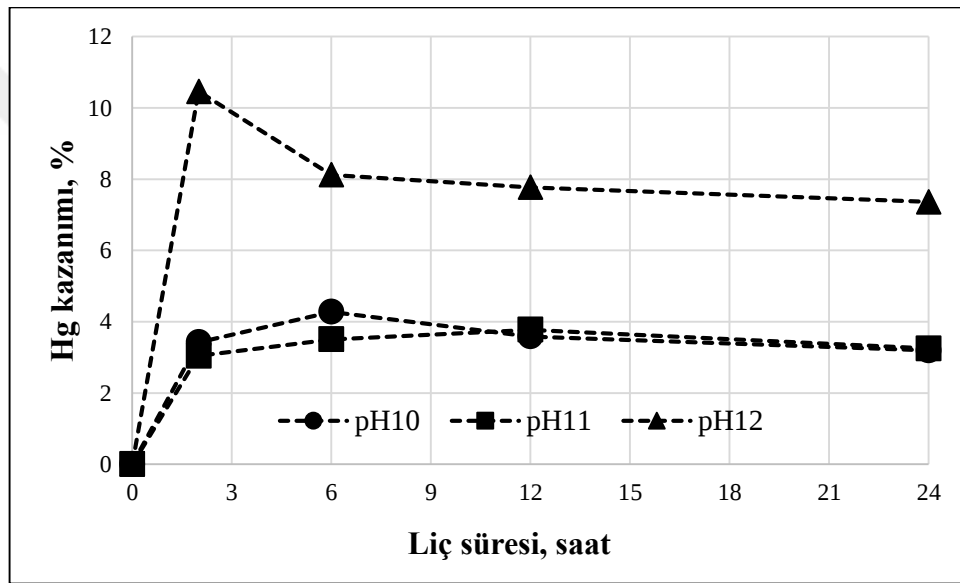
*pH > 11



Bu sonuçlar, oksijenli glisin liçi ile altının çözünmesinin, yüksek alkali pH koşulları altında uygun olduğunu göstermektedir. Birkaç yazara göre (Altınkaya vd., 2019; Oraby vd., 2019), yüksek alkali pH'ta bu altın ekstraksiyonu, glisinat ve altın hidroksit iyonlarının yüksek stabilitesi ile bağlantılıdır. Eksteen ve Oraby (2015), bir glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde ve oksijen varlığında, altının çözünmesini hızlandırabilen hidroksit radikallerinin (Nowicka vd., 2010) hidrojen peroksitten üretilceğini öne sürmüşlerdir. Suess vd, (1997) göre bu reaksiyonların denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir (4.12,13,14):

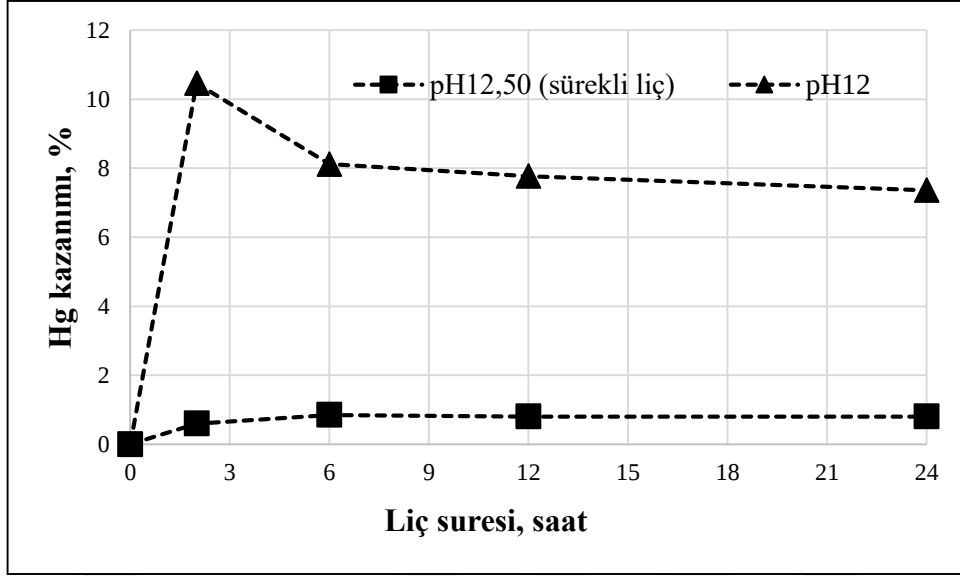


Hidroksit radikallerinin oluşumuna ek olarak, Oraby ve Eksteen (2015a, 2015b) tarafından daha önce yapılan bir çalışmada glisin, yüksek pH'da oluşan hidroksit türlerinin çoğunu çözme yeteneğine sahip olduğu gösterilmiştir. Fakat, aynı koşullar altında glisin liçi ile Hg'nin çözünürlüğüne dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. pH'ın Hg çözünmesine etkisi incelendiğinde, pH 10, 11 ve 12'de liç sonunda elde edilen Hg verimleri sırasıyla 3,20; 3,25 ve %7,36'dır. Şekil 4.30'de gösterilen analiz sonuçları, pH 12'de, 1 ve 2 M glisin konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyler sırasında Hg çözünmesi benzer bir eğilime sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.22).

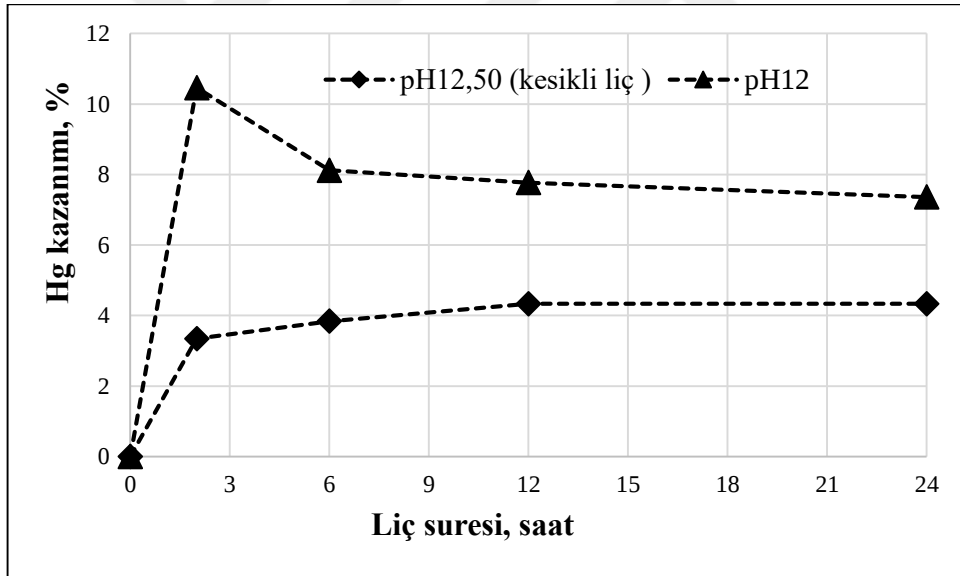


Şekil 4.30. pH'ın cıva çözünmesine etkisi (1 M glisin; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk; - 80mV < Eh < -20 mV).

Ayrıca bu sonuçlar pH 10'da gözlemlenen çözünme kinetiğinin pH 11'deki ile hemen hemen aynı ve Hg çözünmesinin düşük olduğunu göstermektedir. pH'ın 12,50'ye ayarlanması sonucu ise cıvanın çok zayıf çözünmesine yol açar (Şekil 4.31). pH arttıkça, çözünme yüzdesi azalır ve pH12'de %10,46 çözünmeden pH12,50'de %0,85 çözünmeye kadar pratik olarak %0'a doğru azalma eğilimi gösterir. pH'ın 12,50'ye Hg çözünmesine ve liç kinetiği etkisi incelenmiştir (Şekil 4.31 ve 4.32). Sürekli bir liç sisteminde 12,5'lik bir pH'ın çok düşük bir Hg çözünme yüzdesine yol açmış ve 24 saatlik liçten sonra %1'lik çözünmeye bile ulaşamamıştır. Ayrıca, her 3 saatte yenilenen kesikli liç ile, 24 saatlik liçten sonra toplam %4,33 verime ulaşılabilmiştir. Görüldüğü gibi (Şekil 4.30-31-32) liç sonunda elde edilen Hg verimi diğer metallere (Au, Cu) göre çok düşük olmuştur.



Şekil 4.31. pH'ın (12,5) cıva çözünmesine etkisi ("sürekli liç sistemi"; Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk Eh < -101 mV).



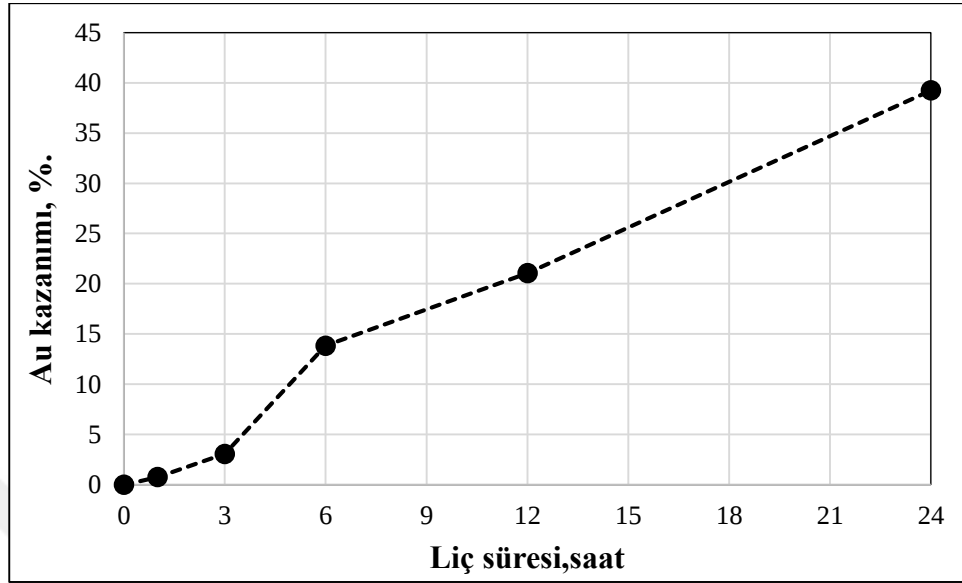
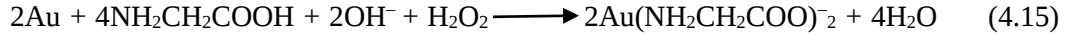
Şekil 4.32. pH'ın cıva çözünmesine etkisi (Glisin: 1 M; T: 60°C; hava: 2 L/dk; katı oranı: %20; 600 dev/dk Eh < -101 mV).

Bu, altın ve bakırın glisin tarafından seçici çözünmesiyle bağlantılı olabilir. Gözlenen Hg çözünmesi, bu cevherin amalgam yapısından kaynaklanacaktır. Nitekim mineralojik veriler altın, gümüş ve cıva kristallerinden oluşan amalgam minerallerinin (% 69 Au, % 13,6 Ag ve % 17,3 Hg) varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.9). İncelenen reaktif ile altın ve gümüşün çözünmesindeki artışların cıva çözünmesinde gerçekleşmesi beklenmektedir.

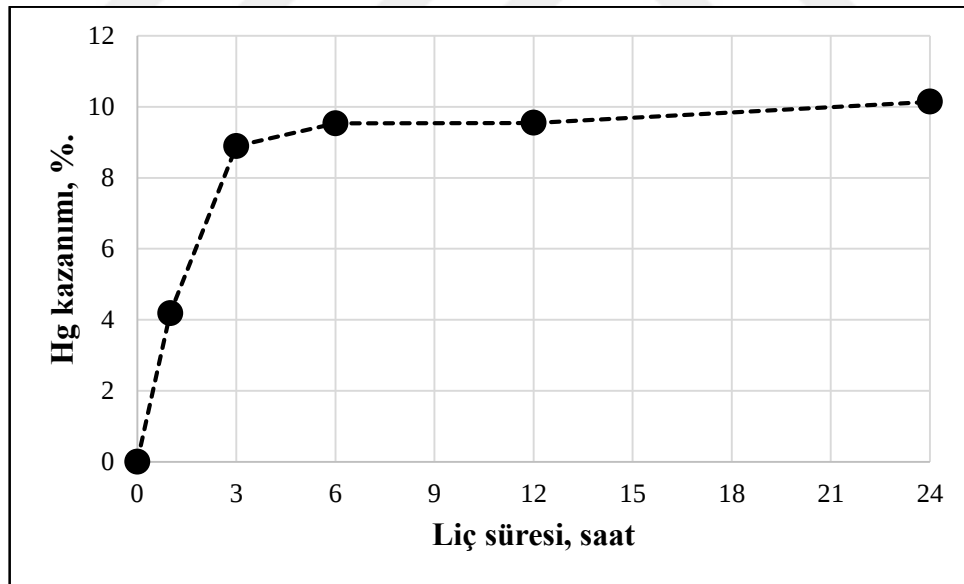
Çözünmüş Hg'nin altın ve gümüş ile ilişkili olması, bu, Hg çözünme yüzdelerinin düşük olduğu gerçeğini haklı çıkarmaktadır. Çünkü kimyasal veriler Hg içeriğini 50 g/ton'dan fazla gösterir. Bu cevherde 4,5 g/ton Au ve 3,3 g/ton Ag bulunmaktadır (Tablo 4.1). 50 ppm Hg'den fazla olduğunda, 4,5 ppm Au ve 3,3 ppm Ag ile yalnızca küçük bir miktar Hg birleşecek ve bu nedenle Hg çözünmesi düşük olacaktır. Bu durum, glisin ile Hg çözünmesinin neden düşük olduğunu sorgulama ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Cıva cevherde hangi formda bulunur? Metalik formda yada glisin ile çözünmeyen diğer kimyasal elementlerle (bir amalgam olarak) ilişkilendirilebilir mi? Ayrıca, mineralojik ve kimyasal analizlerin sonuçları bu cevherde cıva minerallerinin varlığını göstermediğinden, bu atıklarda bulunan cıvanın, amalgamasyon yoluyla altın üretiminden kaynaklı amalgam formundadır. Süreksiz liç gerçekleştirme fikri, cıva çözünmesinin kinetik eğilimi üzerine yapılan gözlemlerden gelmektedir. Çözünmede artış ve azalma gözlenmiştir. İlk 3 saat boyunca artan çözünme, Au (amalgam) ile ilişkili maksimum Hg geri kazanımına ulaşmak için yeterli süre olarak yorumlanabilir. Liç süresinin geri kalanında gözlenen verimdeki düşüş, Hg'nin glisinat ve hidroksit iyonlarının kararsız doğasını açıklayarak Hg çökmesine yol açar. Hg'deki bu azalma, Hg'nin karbon tarafından emilmesiyle de bağlantılı olabilir. Ancak bu atıkların mineralojik analizlerin sonuçlarının karbonlu minerallerin (Preg-robbing Minerals) varlığını göstermediği ve kimyasal analiz sonuçlarının az miktarda karbonlu madde (C'nin %0,05'i; Tablo 4.1) bulunması nedeniyle bu hipotez reddedilir.

4.4.3. Hidrojen Peroksit Çözeltisi ile Liç Testi (Gly-H₂O₂)

Alkali bir glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde amalgam yapısındaki altın ve cıva liçi sonuçları Şekil 4.33 ve 4.34'te gösterilmiştir. 24 saatlik liçten sonra Au kazanımı %39,26 ve Hg kazanımı ise %10,14 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, ilk 3 saatte altın liç verimi düşüktür (%0-3,07). Daha sonra 3. saatten 6. saate kadar biraz daha verimli liç gözlemlenmiştir (%3,07'den %21,06'ya). Son 12 saat içinde altın liçinde doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, çözünmenin yavaş bir hızda devam ettiğini ve bu cevherin liç süresinin 24 saatten fazla olması gerektiğini gösterir. Altın kazanımını en üst düzeye çıkarmak için bu cevherin çok uzun bir süre yerinde liç yöntemine tabi tutulmanın gerekebileceği düşünülmelidir. Alkalın ortamda Au ve NH₂CH₂COOH, aşağıdaki Denklem 4.15'e göre çözünmektedir (Jingrong vd., 1996; Eksteen ve Oraby, 2015).



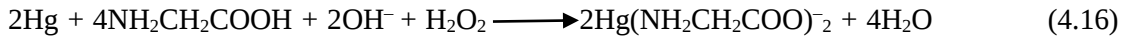
Şekil 4.33. Alkali glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde altın kazanımı (1 M glisin; pH: 12; H₂O₂: %1; T: 60°C; 450 dev/dk).



Şekil 4.34. Alkali glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde cıva kazanımı (1 M glisin; pH: 12; H₂O₂: %1; T: 60°C; 450 dev/dk).

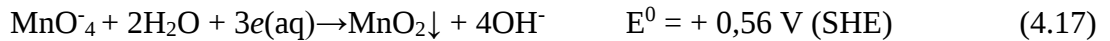
Hg kazanımının çoğu liç periyodunun ilk 3-6 saatinde gerçekleşmiş ve sonraki dönemlerde verimde çok hafif bir artış gözlenmiştir. Hg çözünmesinin bu artan kinetiği, bir glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde Hg'nin glisinat ve hidroksit iyonlarının yüksek kararlılığını yansıtır. Ayrıca, Au (amalgam) ile ilişkili maksimum Hg çözünmesine 6 saatlik

liçten sonra ulaşılabacaktır (Şekil 4.33). 6 saat sonra elde edilen ek verim artışı, bu atıklarda bulunan diğer Hg formunun çok yavaş çözünmesi olarak yorumlanabilir. Au-Hg kompleksinin (amalgam) glisin ve hidrojen peroksit çözeltisinde çözünür olduğu, ancak çözünme hızının çok yavaş olduğu açıktır. Bu nedenle, glisin ve hidrojen peroksit çözeltisi ile gerçekleştirilecek bir liçin, Sudan atıklarından Au ve Hg kazanımı için uygun olacağı düşünülmektedir. Alkali ortamda Hg ve $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, aşağıdaki Denklem 4.16'ya göre çözünmektedir;



4.4.4. Permanganat Çözeltisi (Gly-KMnO₄ liçi) ile Liç Testleri

Glisin liç işleminde hidrojen peroksit ve oksijenin yerine oksidan olarak permanganatın kullanımı bazı araştırmacılar tarafından (Eksteen ve Oraby, 2015, Oraby, 2020) incelenmiştir. Literatürde permanganat güçlü bir oksidan olarak tanımlanmıştır. Oksijen gibi, çok yüksek bir indirgeme potansiyeline sahiptir. Denklemde (4.17) görülebileceği gibi, MnO_4^- , MnO_2 'ye indirgenir ve altının liç edilmesi için güçlü bir oksitleyici olan bir hidroksil radikali (4OH^-) oluşur. Ayrıca, MnO_4^- ve MnO_2 'nin varlığı, liç çözeltisinde oksijenin difüzyonunu ve çözünürlüğünü kolaylaştırabilir.

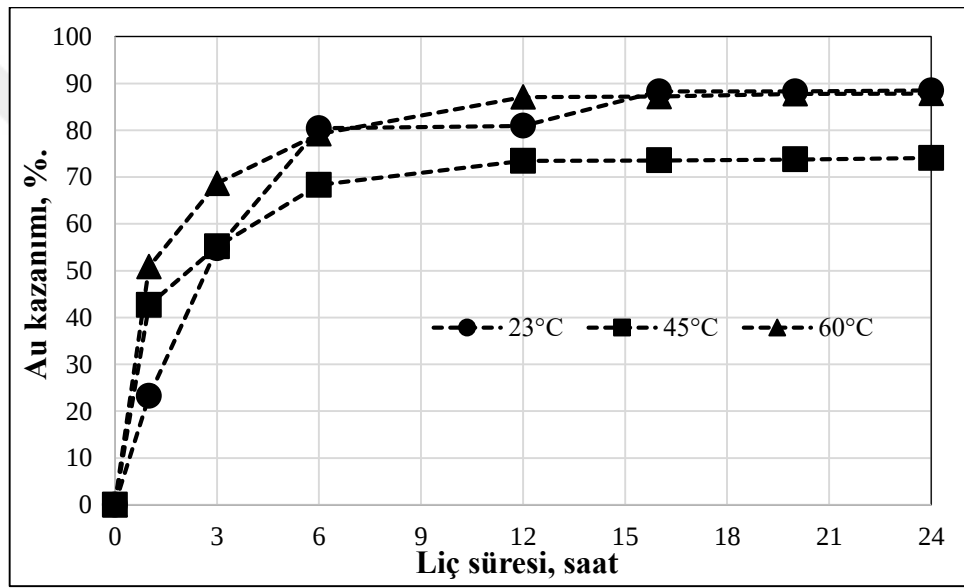


Bu aşamada, glisin konsantrasyonu, permanganat konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'ın glisin ve permanganat (Gly-KMnO₄ liçi) çözeltisinde metallerin (Au, Hg) kazanımına etkileri araştırılmıştır.

4.4.4.1. Glisin-permanganat Liçinde Sıcaklığın Etkisi

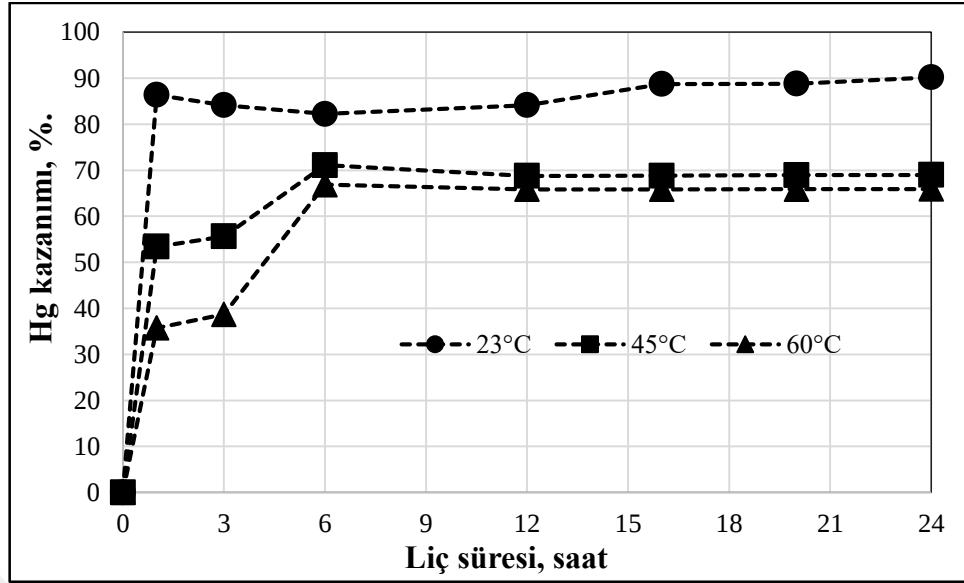
Sıcaklığın, glisin-permanganat ortamında altının kazanımına küçük bir etkisi vardır. İncelenen tüm sıcaklıklarda, deneylerin başlangıcında benzer bir eğilim gözlenmiştir. İlk altın kazanımı ilk 6 saat için hızlıyken, daha sonra yavaşlamaktadır ve 24 saat sonra maksimum kazanım elde edilmiştir (Şekil 4.35). Liç sonuçları, ilk 2 saatlik liç sırasında altın çözünme hızının oda sıcaklığın (23°C), 45°C'de ve 60°C'de nazaran daha hızlı olduğunu

göstermektedir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında (23°C) liç başlagıçta yavaşken, ancak 24 saat sonra kazanım, 60°C ve 45°C’de gerçekleştirilen testlerden biraz daha yüksek (%88,47) olmuştur. 24 saatlik liçten sonra 23°C’de %88,47, 60°C’de %87,85’lik ve 45°C’de ise kazanım sadece %74,06’dır. Bu sonuçlar, glisin ve permanganat çözeltisinde altın kazanımında sıcaklığın küçük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada glisin ve permanganat çözeltisinde yapılacak deneyler için sıcaklık 23°C seçilmiştir. Oda sıcaklığı olarak seçimi, Oraby vd, (2015) ; Oraby vd, (2019) ve Altınkaya vd, (2020) tarafından kullanılan 60°C’lik yüksek sıcaklığa kıyasla ekonomik bir avantaj sağlayacaktır.



Şekil 4.35. Sıcaklığın altın kazanımına etkisi (2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-48 \text{ mV} < E_h < -101 \text{ mV}$).

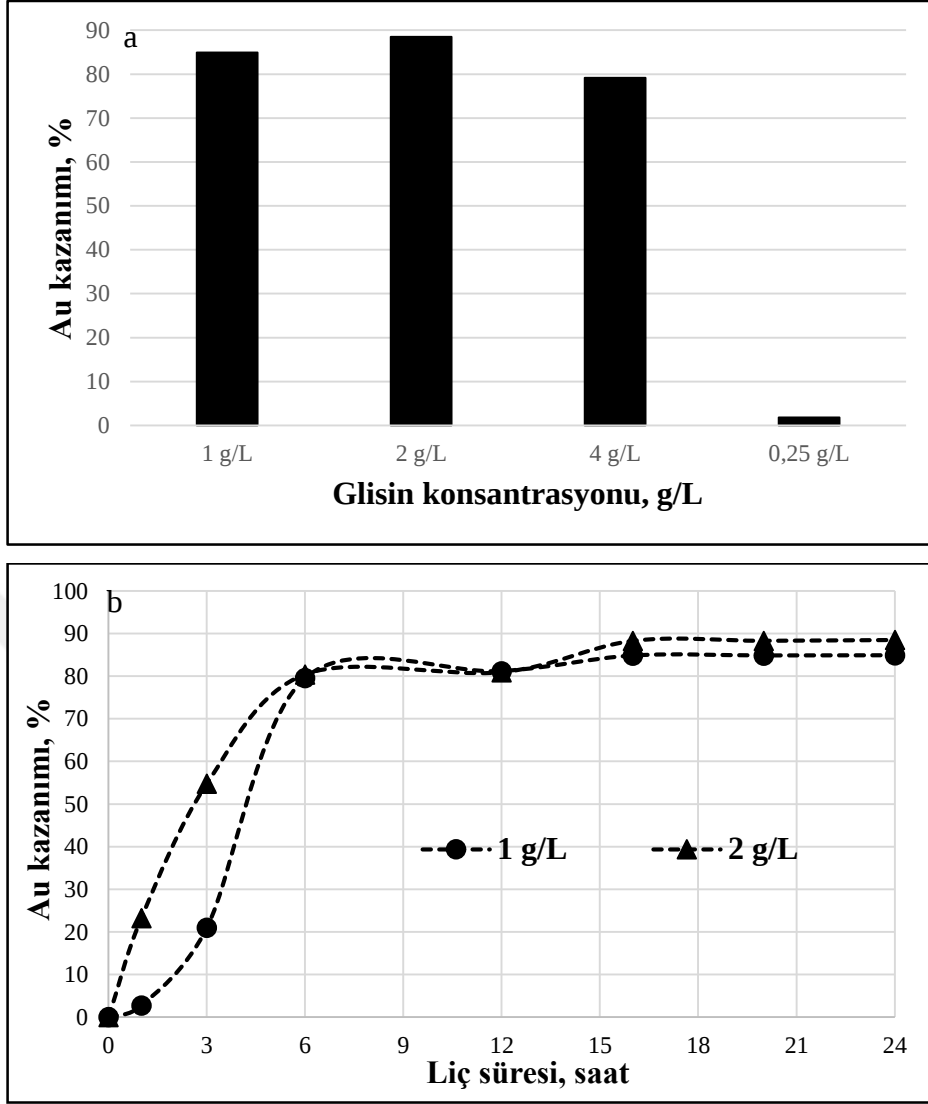
Sıcaklığın glisin-permanganat çözeltisinde cıva kazanımına küçük bir etkisi vardır. İlk saatlerde, 23 °C’de (%86,38), 60 ve 45 °C’ye (sırasıyla %35,74 ve %53,41) göre kazanım daha fazla olduğu görülmüştür. 23 °C’de Hg çözünmesinin çoğu bir saatlik liçten sonra gözlemlenmiştir. Daha sonra çözünme 24 saate kadar sadece biraz artmıştır. Ancak, 60°C ve 45°C’de, 2 saat ile 3 saat arasında liç yavaşlamakta ve sonra 3 saat ile 6 saat arasında hala artmaktadır. Daha sonra ise herhangi bir artış gözlenmemiştir. Liç kinetiğindeki bu değişimler, permanganat ve glisin tüketimiyle bağlantılıdır. 24 saatlik liçten sonra 23°C’de Hg nihai çözünme %90,21 iken, 45°C’de %68,99 ve 60°C’de %65,92’dir (şekil 4.36). Bu sonuçlar, glisin ve permanganat çözeltileri ile Hg kazanımına sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.36. Sıcaklığın cıva kazanımına etkisi (2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101 \text{ mV} < E_h < -48 \text{ mV}$).

4.4.4.2. Glisin ve Permanganat Liçinde Konsantrasyonlarının Etkisi

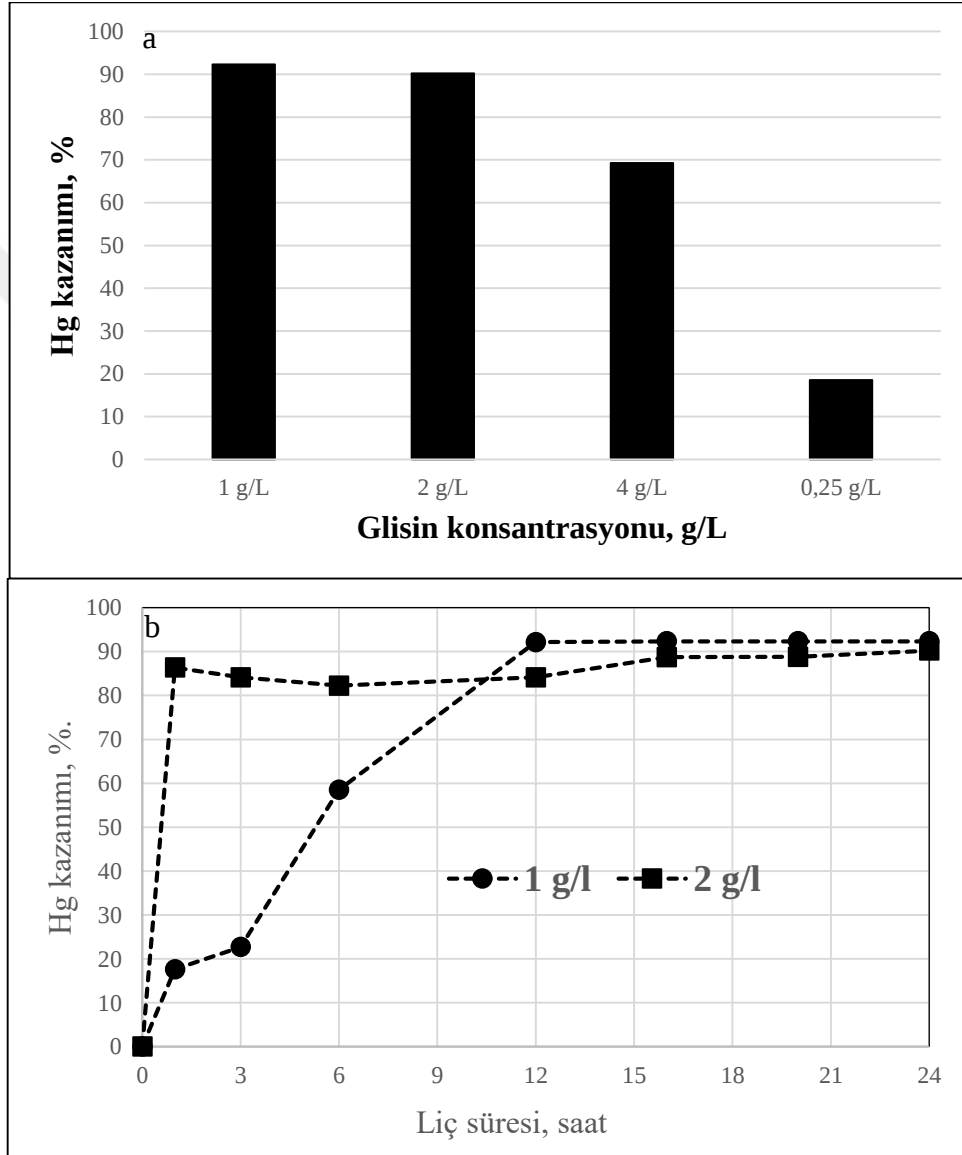
Liç sonuçları, glisin konsantrasyonlarının (0,25-4 g/L) altının kazanımına büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.37). Gerçekleştirilen tüm deneylerde, glisin konsantrasyonu (reaktif), liç çözeltisindeki permanganatın (oksidan) konsantrasyonuna eşittir, çünkü permanganatın fazlalığı glisin oksidasyonuna yol açmaktadır (Insausti vd., 1992). Glisin konsantrasyonlarını 0,25 g/L'den 2 g/L'ye artırılması ile altın kazanımında arttığı görülmektedir. Öte yandan 4 g/L konsantrasyonda altın kazanımının 1 ve 2 g/L'de elde edilenlerden daha az olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.37, liçten sonraki ilk 3 saat boyunca 2 g/L'lik bir çözeltide altının kazanımının 1 g/L'lik bir konsantrasyon çözeltisinden daha hızlı olduğunu görülmektedir. Her iki konsantrasyonda da 3 saatlik liçten sonra çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, 24 saatlik liçten sonra 1 g/L konsantrasyonları için 84,90'a karşı 2 g/L konsantrasyonları için Au kazanımı %88,47'dir. Ancak 4 g/L konsantrasyon çözeltisinde, altın kazanımı % 79,16'dır. En düşük altın kazanımı (%1,81) 24 saatlik liçten sonra 0,25 g/L konsantrasyon solüsyonunda gözlenmiştir (Şekil 4.37). 2 g/L'nin üzerindeki artan glisin ve permanganat konsantrasyonunda Au kazanımında azalma, sterik engelin baskın olduğu 2 g/L'de zirveye ulaşılacağını ve konsantrasyonlarda daha fazla artışla ek verim elde edilemeyeceğini gösterebilir.



Şekil 4.37. Glisin ve permanganat konsantrasyonlarının (Gly/KMnO₄=1/1 veya 2/2) Au kazanımına etkisi (T: 23°C; pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < -48 mV).

Bu gözlemler, oksijenli glisin çözeltileri ile yapılan analizler sırasında ve Oraby vd, (2019) tarafından yapılan çalışmada yapılmıştır. Ayrıca, 4 g/L glisin ve permanganat altın kazanımındaki azalma, glisinin fazla permanganat tarafından oksidasyonuna bağlanabilir (Insausti vd., 1992). Elde edilen %1,81 Au kazanımı, 0,25 g/L glisin ve permanganat konsantrasyonlarının 1 saatlik liç için bile yetersiz olduğunu gösterir. Bu nedenle, Sudan'daki amalgam atıklarından altın ve cıva kazanımı için liç reaktifinin (glisin ve permanganat) optimal konsantrasyonu olarak 2 g/L eşit konsantrasyon seçilmiştir. Bu düşük glisin konsantrasyonunda (1 g/L) kullanımın avantajı, liç sonrası glisin geri dönüşüm proseslerindeki maliyetleri sınırlayabilir (Oraby vd., 2020). Bu sonuçlar, Oraby vd, (2015)

ve Altinkaya vd, (2020) tarafından sırasıyla kullanılan 75 ve 93,75 g/L'lik güçlü (yüksek) konsantrasyonlarla farklılık göstermekte ve ekonomik açıdan önemli avantaj oluşturmaktadır. Liç sonuçları, liç işleminin ilk saatlerinde 2 g/L glisin ve permanganat konsantrasyonunda cıva kazanımı 1 g/L konsantrasyonuna göre daha hızlı olduğunu belirlenmiştir (Şekil 4.38).



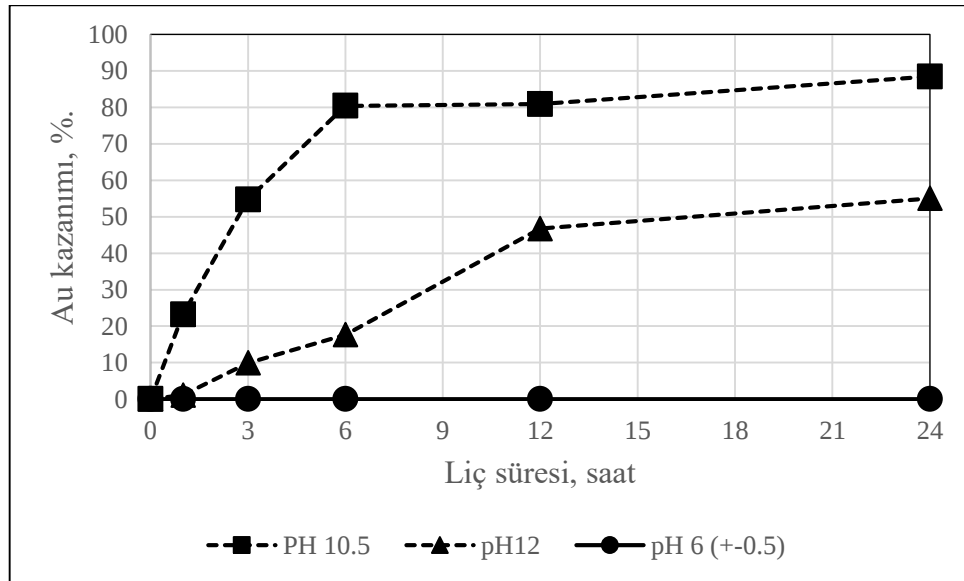
Şekil 4.38. Glisin ve permanganat konsantrasyonlarının cıva çözünmesine etkisi (T: 23°C; Gly/KMnO₄ = 1/1 pH: 10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < -48 mV).

Ek olarak, 1 g/L konsantrasyonunda Hg kazanımı başlangıçta yavaş olsada 24 saat sonunda Hg kazanımı (%92,35) 2 g/L konsantrasyonunda elde edilen kazanımı (%90,21 Hg)

kıyasla daha yüksektir. Ayrıca, 24 saat sonunda 4 g/L ve 0,25 g/L konsantrasyonları için Hg kazanımı sırasıyla %69,29 ve %18,52'dir (Şekil 4.38). Elde edilen %18,52 Hg kazanımı, 0,25 g/L glisin ve permanganat konsantrasyonlarının 1 saatlik liç için bile yetersiz olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, Sudan'daki amalgam atıklarından altın ve cıva kazanımı için liç reaktifi (glisin ve permanganat) optimal konsantrasyonu 2 g/L seçilmiştir. 1 g/L'lik düşük konsantrasyon seçilmemiştir çünkü altın kazanımı 2 g/L konsantrasyonda daha yüksektir.

4.4.4.3. Glisin-permanganat Liçinde pH'ın Etkisi

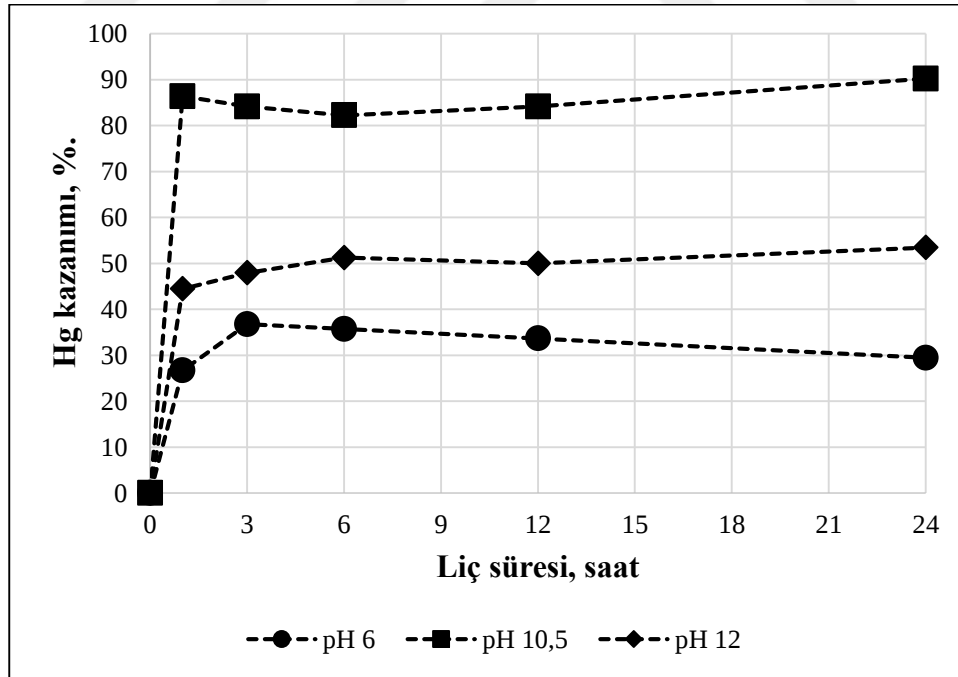
Şekil 4.39'de sunulan sonuçlar, pH'ın altın liçine önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. PH 10,5'te %88,47 altın kazanımı gözlemlenmiştir. Bu durum, alkali koşulların ($\text{pH} \geq 9,5$) altının çözünmesine olumlu bir etkiye sahip olduğunu gösterir ve bu, glisinat ve altın hidroksit iyonlarının stabilitesinden kaynaklanabilir (Oraby vd., 2019). PH:12'de çözünme kinetiği çok yavaştır, 24 saatlik liçten sonra sadece %55'lik Au kazanımı elde edilir, ve eğrinin şekli sürekli çözünmeyi gösterir. Bu, pH'ı ayarlamak için çok yüksek alkali koşullar, yüksek kireç ve/veya kostik soda tüketimi nedeniyle dezavantajlı olacaktır. Ayrıca tatmin edici bir geri kazanım elde edebilmek için daha uzun bir liç süresinin gerekli olacağını düşündürmektedir.



Şekil 4.39. pH'ın altın kazanımına etkisi (glisin: 2 g/L; KMnO_4 : 2 g/L; T: 23°C; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-101 \text{ mV} < \text{Eh} < -20 \text{ mV}$).

Diğer yandan, pH:6'da gerçekleştirilen bir deney, 24 saatlik liç sırasında altının çözünmemesini (%0 Au) göstermiştir. Bu sonuç, pH:6,5'te 48 saatlik bir liçte %10 altın çözünmesinin rapor edildiği Oraby vd, (2020) çalışmasıyla çelişmektedir. pH 6'daki bu altın çözünme olmaması, zwitterion formundaki glisinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aslında, glisinin zwitterion formu, altının çözünmesinde etkisiz olacaktır. Altının çözünmesi, pH> 9,5'te glisinin glisinat formu ile etkilidir.

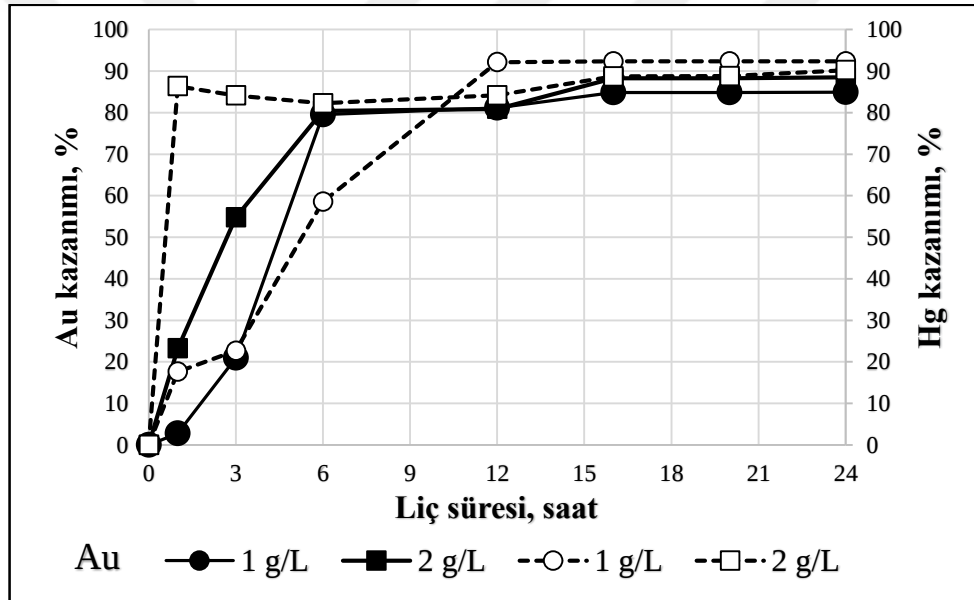
Hg'nin farklı pH seviyelerinde çözünmesi Şekil 4.40'da gösterilmektedir. pH 6'da Hg'nin çözünmesi çok yavaştı (3 saat sonra %36 Hg) ve ayrıca deneyin sonuna doğru çözünme hızında bir düşüş gözlemlenmiştir (24 saat sonra %29,49). Bu pH'ta Hg'nin zayıf çözünmesi, glisinin zwitterion formundaki olduğuna bağlı olacaktır ve Hg'nin çözülmesinde pH> 9,5'te glisinin glisinat formunda olduğu gibi etkili olmayacaktır. Ancak pH 12'de çözünen Hg miktarı %53,46'ya yükseldi, ancak en yüksek Hg çözünmesi pH 10,5'te (%90,22) gözlemlenmiştir. Alkali pH koşullarının Hg'nin çözünmesi üzerinde olumlu bir etkisi olduğu açıktır, ancak aynı zamanda çok yüksek bir alkali pH'ın çözünme sürecini yavaşlattığı da görülmektedir ve pH:12'deki liç kinetiği açıklayıcı bir örnektir.



Şekil 4.40. pH'ın cıva kazanımına etkisi (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; katı oranı: %20; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < -20 mV).

4.4.4.4. Glisin Liçinde Au ve Hg Kazanımına KMnO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Liç kinetiğinin ve toplam altın kazanımının 2 g/L'de 1 g/L permanganata göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.41). Hg ile liç kinetiğinin 2 g/L permanganatta başlangıçta daha hızlıdır, ancak Hg'nin toplam kazanımı sadece 1 g/L permanganat ile daha yüksektir (Şekil 4.41). Hg'nin bu sonucu, Oraby vd, (2020) tarafından gözlemlenen altın çözünmesi ile benzerlik göstermektedir. Daha yüksek bir permanganat içeriği ile gözlenen toplam Hg'deki azalma, fazla permanganat tarafından glisinin oksidasyonu ile ilgili olabilir (Insausti vd., 1992). Bu glisin oksidasyonunu önlemek için, permanganat konsantrasyonuna eşit glisin konsantrasyonları ile deneyler yapmayı seçilmiştir ve elde edilen sonuçlar tatmin edicidir.



Şekil 4.41. Permanganat konsantrasyonlarının ($\text{Gly}/\text{KMnO}_4 = 1/1$ veya $2/2$) Au ve Hg'nin kazanımına etkisi (Glisin: 1-2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; katı oranı: %20; 300 dev/dk; $-48 \text{ mV} < E_h < -101 \text{ mV}$).

4.4.4.5. Permanganat Tüketimi

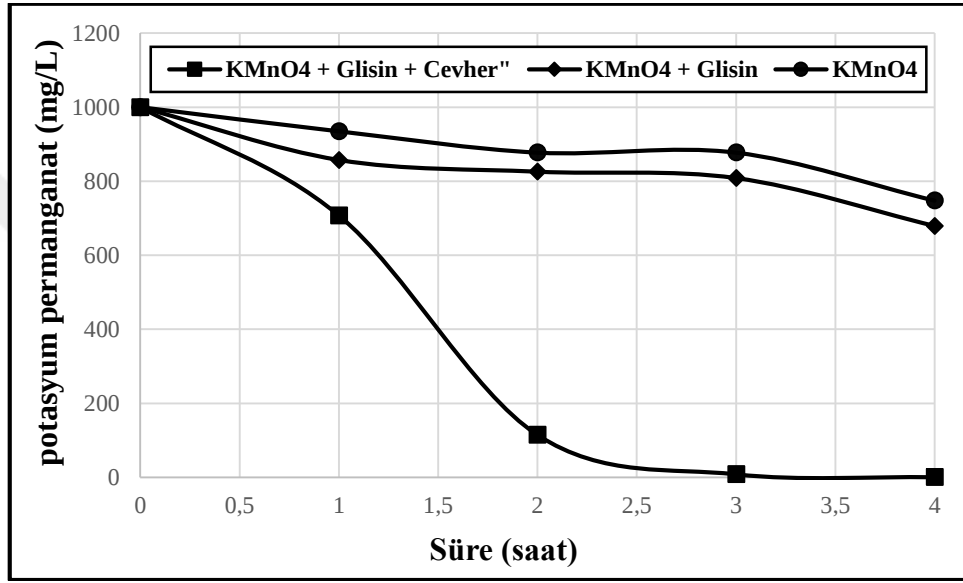
Farklı bileşimlere sahip üç çözeltide (örneğin: KMnO_4 + Glisin + Cevher, KMnO_4 + Glisin ve sadece KMnO_4 , bu durum $\text{KMnO}_4 = \text{Glisin} = 1 \text{ g/L}$) gerçekleştirilen KMnO_4 tüketim testleri Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Test sonuçları şunu göstermektedir:

- Cevher ve glisin yokluğunda KMnO_4 tüketimi çok yavaştır.

➤ 1 g/L KMnO_4 ve 1 g/L glisin içeren çözeltide, KMnO_4 tüketimi oldukça yavaştır ve 4 saatlik liçten sonra KMnO_4 'ün yarısından fazlası tüketilmemiştir.

➤ Permanganatın glisin ve cevher ile reaksiyona girmesi nedeniyle KMnO_4 tüketimi çok hızlı olmuş toplam KMnO_4 tüketimine sadece 3,5 saatlik liçten sonra ulaşılmıştır.

Bu sonuçlar, liç çözeltisindeki KMnO_4 tüketiminin kolaylıkla kontrol edilebileceğini göstermektedir.

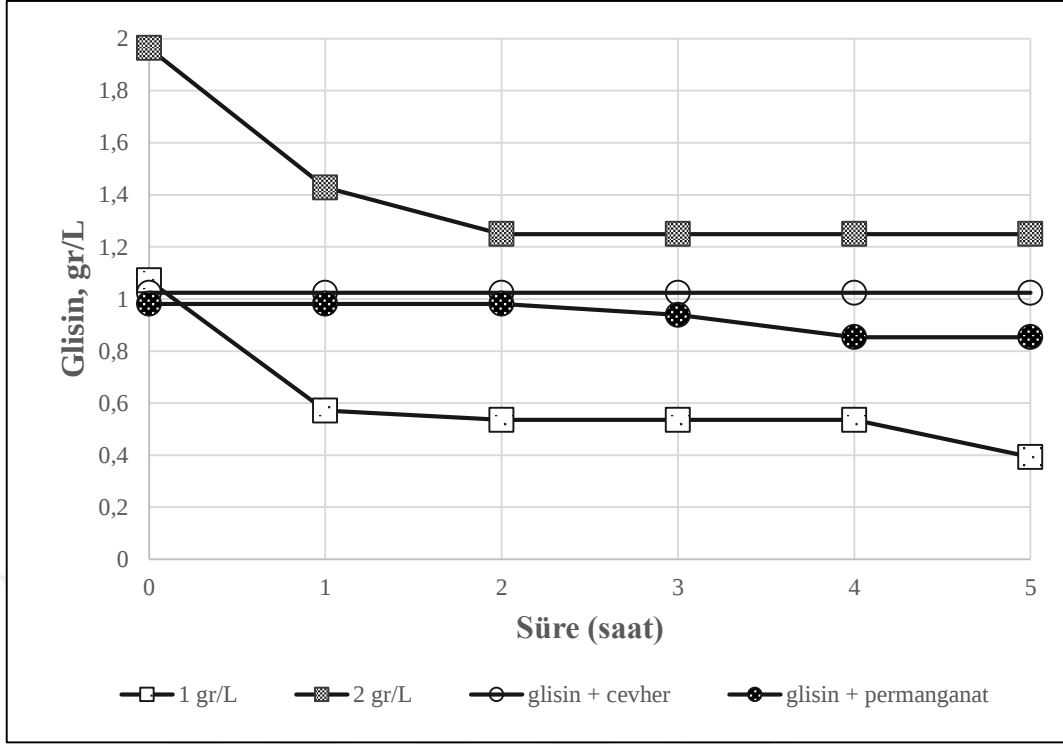


Şekil 4.42. pH 10.5'te ve oda sıcaklığında glisin (1 g/L) ve cevher varlığında ve yokluğunda potasyum permanganatın tüketimi.

4.4.4.6. Glisin Titrasyonu Sonuçları

Liç çözeltilerindeki serbest glisin konsantrasyonlarını belirlemek için modifiye Sorensen yöntemiyle glisin dozajı sonuçları kullanılmıştır. Glisin tüketim testleri Şekil 4.43'te gösterildiği gibi farklı bileşimlere sahip çözeltelerde gerçekleştirilmiştir:

- Glisin (1 gr/L) + cevher
- Glisin (1 gr/L) + permanganat (1 gr/L)
- Glisin (1 gr/L) + permanganat (1 gr/L) + Cevher
- Glisin (2 gr/L) + permanganat (2 gr/L) + Cevher.



Şekil 4.43. pH 10.5'te ve oda sıcaklığında permanganat varlığında (1 ve 2 g/L) ve yokluğunda, birde cevher varlığında ve yokluğunda glisin tüketimi

Test sonuçları, sadece cevher ve glisin içeren bir liç çözeltisinde glisin tüketiminin gözlenmediğini göstermiştir. Liç işleminin başlangıcındaki ve sonundaki glisin konsantrasyonları eşittir. Bu, glisinin bir çözeltide tek başına metalleri çözemediğini gösterir. Permanganat ve glisin içeren çözeltide, 3 saatten fazla süre sonrasında çok düşük bir glisin tüketimi (yaklaşık 0,15 gr/L) gözlenmiştir. Bu da düşük konsantrasyondaki glisinin permanganat tarafından liç çözeltisinde oksitlendiğini göstermektedir. Cevher, glisin ve permanganat içeren çözeltelerde, bir saatlik liç işleminden sonra yaklaşık 0,5 gr/L glisin tüketimi gözlenmiştir. Bu, permanganat ile oksitlenen cevherlerin glisin tarafından çözüldüğünü doğrulamaktadır. Gerçekten de, alkali glisin liç çözeltisinde, glisinat iyonları metalleri indirgeyerek oksitlenecek ve metal-glisinat komplekslerinin oluşumuna yol açacaktır. Bu komplekslerin oluşumu, liç çözeltisindeki serbest glisin konsantrasyonunda bir azalmaya yol açar. Glisin liç çözeltisinde bir oksidan (permanganat) olmadığında, glisin tüketimi sıfırdır. Bu sonuçlar, liç çözeltisindeki glisin tüketiminin titrasyon yoluyla kolayca kontrol edilebileceğini de göstermektedir.

4.4.5. Glisin Permanganat Liçinin Deneysel Tasarımı

Daha önce yapılan deneylerden, Minitab19.0 yazılımı kullanılarak bir deney dizisi tasarımı yapılmış ve analizler öncekilere benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Altın ve cıvanın çözünmesi üzerine glisin, KMnO_4 ve liç süresinin etkileri ve etkileşimleri Tablo 4.6 ve 4.7’da sunulmuştur. Regresyon modellerinin katsayıları Central Composite Design tasarımına göre elde edilmiştir. Görülebileceği gibi (Tablo 4.6 ve 4.7), glisin ve permanganat konsantrasyonlarının lineer, kuadratik ve etkileşim etkileri, altın ve cıvanın çözünmesi için %95 güven düzeyinde (yani, $p < 0,05$) anlamlıdır. Buna karşılık, liç süresinin Au ve Hg’nin çözünmesi üzerindeki etkileri, benzer güven düzeyinde (değer yani $p > 0,05$) anlamlı değildir, fakat liç süresinin cıva çözünmesindeki etki anlamlıdır (Süre*Süre ile $P = 0,04$).

Tablo 4.6. Liç testlerinde Au kazanma etkinliğini gösteren varyans analizi (ANOVA) tablosu.

Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model*	9	9372,2	1041,35	10,04	0,001
Linear	3	4451,6	1483,86	14,31	0,001
Glisin	1	1970,8	1970,83	19,01	0,001
KMnO_4	1	2429,3	2429,33	23,43	0,001
Süre	1	51,4	51,41	0,5	0,497
Square	3	4497,3	1499,11	14,46	0,001
Glisin*Glisin	1	2237,4	2237,43	21,58	0,001
$\text{KMnO}_4*\text{KMnO}_4$	1	2445,2	2445,2	23,58	0,001
Süre*Süre	1	576,1	576,07	5,56	0,04
2-Way Interaction	3	423,3	141,09	1,36	0,31
Glisin* KMnO_4	1	294,1	294,11	2,84	0,123
Glisin*Süre	1	30,8	30,82	0,3	0,598
$\text{KMnO}_4*\text{Süre}$	1	98,3	98,35	0,95	0,353
Hata	10	1037	103,7		
Toplam	19	10409,1			

$$\text{Au Recovery (\%)} = -0,5 + 28,63 A + 26,64 B + 0,56 C - 8,99 A^2 - 8,37$$

$$B^2 - 0,0493 C^2 + 7,14 A*B + 0,175 A*C + 0,228 B*C \quad (4.18)$$

Tablo 4.7. Liç testlerinde Hg kazanma etkinliğini gösteren varyans analizi (ANOVA) tablosu.

Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model*	9	9372,2	1041,35	10,04	0,001
Linear	3	4451,6	1483,86	14,31	0,001
Glisin	1	1970,8	1970,83	19,01	0,001
KMnO ₄	1	2429,3	2429,33	23,43	0,001
Süre	1	51,4	51,41	0,5	0,497
Square	3	4497,3	1499,11	14,46	0,001
Glisin*Glisin	1	2237,4	2237,43	21,58	0,001
KMnO ₄ *KMnO ₄	1	2445,2	2445,2	23,58	0,001
Süre*Süre	1	576,1	576,07	5,56	0,04
2-Way Interaction	3	423,3	141,09	1,36	0,31
Glisin*KMnO ₄	1	294,1	294,11	2,84	0,123
Glisin*Süre	1	30,8	30,82	0,3	0,598
KMnO ₄ *Süre	1	98,3	98,35	0,95	0,353
Hata	10	1037	103,7		
Toplam	19	10409,1			

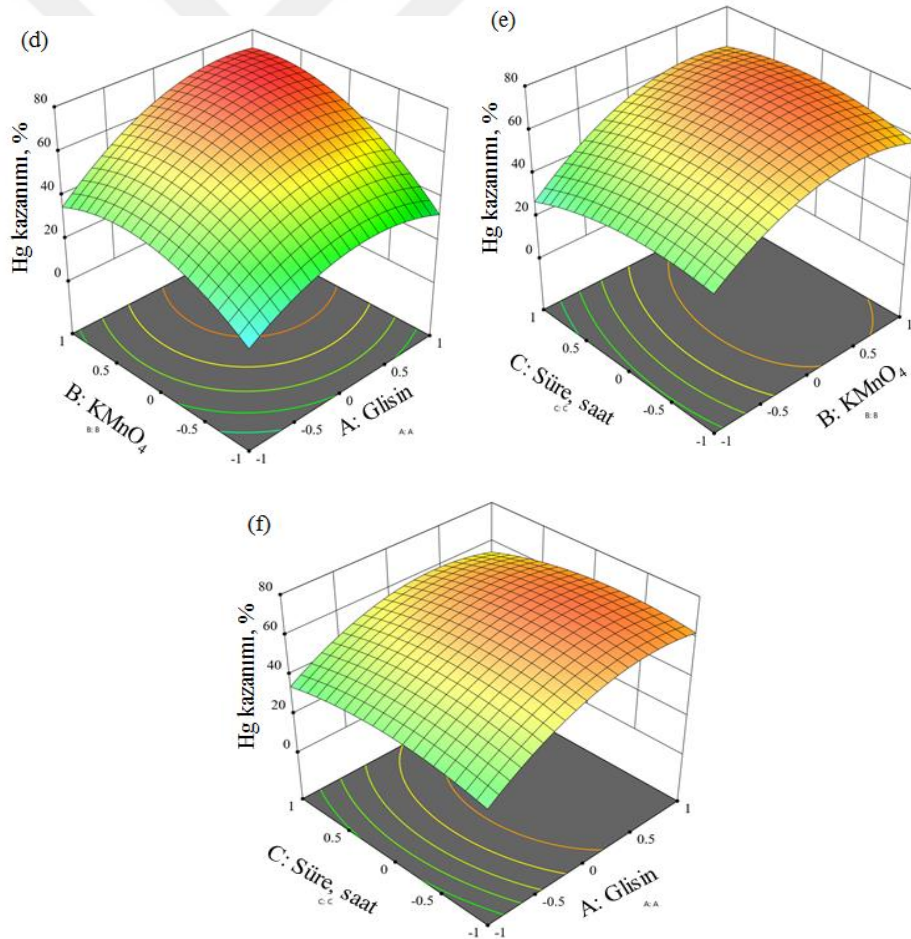
$$\begin{aligned} \text{Hg Recovery (\%)} = & 5,9 + 24,22 A + 21,92 B + 1,135 C - 5,57 A^2 - 5,83 \\ & B^2 - 0,0768 C^2 + 2,71 A*B - 0,145 A*C + 0,258 B*C \end{aligned} \quad (4.19)$$

Glisin ve permanganat konsantrasyonlarının altın ekstraksiyonuna anlamlı etkisini göstermek için, üçüncü değişken olarak ekstraksiyon süresinin sıfırda tutulduğu glisin konsantrasyonu ve permanganat konsantrasyonunun ikili etkisine ilişkin modellerin yanıt yüzeyi grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.44a). Bu şekil, glisin ve permanganat konsantrasyonları eş zamanlı olarak 0,25 ila 2,50 g/L (AA ve BB eksenlerinde -1'den 0'a) arttıkça altın ekstraksiyonunda bir artış olduğunu ve ardından glisin ve permanganat konsantrasyonları eş zamanlı olarak 2,50 ila 4 g/L (0'dan 1'e) arttıkça bu altın ekstraksiyonunda bir azalma olduğunu göstermektedir. Bu, glisin ve permanganat konsantrasyonlarının altın ekstraksiyonuna etkilerinin çalışılan deneysel koşullarda anlamlı olduğunu doğrulamaktadır.

Liç süresinin altın ekstraksiyonu üzerindeki anlamlı olmayan etkisini göstermek için, zaman ve glisin konsantrasyonunun ikili etkisi ile zaman ve permanganat konsantrasyonunun ikili etkisine ilişkin modellerin yanıt yüzeyi grafikleri Şekil 4.45-b ve c'de oluşturulmuştur. Görülebileceği gibi, liç süresinin 1 ila 24 saat arasında artması, yüzey

grafik şekillerinde (-1'den +1'e) hafif bir değişiklik, liç süresinin (1 ila 24 saat) artırılmasının cıva çözünme verimliliğine biraz katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bunlar, glisin ve permanganat konsantrasyonlarının ve liç süresinin etkilerinin cıva ekstraksiyonuna etkisinin çalışılan deneysel koşullarda önemli olduğunu doğrulamaktadır.

Yüzey grafiklerine göre (Şekil 4.44a-c ve 4.45d-f), altın ve cıvanın maksimum ekstraksiyonu için glisin ($\approx 2,5$ g/L Gly) ve permanganat ($\approx 2,5$ g/L KMnO_4) konsantrasyonlarının aynı anda yüksek olması gerekmektedir. Ancak yüksek glisin ($> 2,5$ g/L) permanganat ($> 2,5$ g/L) konsantrasyonları liç performansını olumsuz etkilemektedir. Bu sonuçlar, altın ve cıvanın verimli bir şekilde liç edilmesi için düşük glisin ve permanganat konsantrasyonlarının eş zamanlı olarak gerekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.45. Glisin ve KMnO_4 'ün üç liç süresi seviyesinde 24 saatlik liçten sonra Hg kazanımına etkisinin tepki yüzey çizimleri: (e) düşük, (d) orta ve (f) yüksek.

Ayrıca gözlemlenen çoklu determinasyon (R^2) katsayılarının değerleri Au ve Hg için sırasıyla 0,88 ve 0,90'dır. İyi bir anlamlı model için R^2 0,99'dan büyük olmalıdır. $R^2 \leq 0,90$ olmasının nedeni, bu modelde liç süresi gibi anlamlı olmayan bir parametrenin bulunmasıyla ilgili olacaktır. Ayrıca, yukarıdaki regresyon denklemlerinde, liç süresi en düşük katsayılara sahiptir (Au ve Hg için sırasıyla 0,56 ve 1,135) yani glisin (28,63 ve 24,22) ve permanganat (26,64 ve 21,92) konsantrasyon katsayılarına kıyasla en düşüktür.

Bütün bu çıkarımlar, liç süresinin Au ve Hg ekstraksiyonu üzerindeki etkisinin, çalışılan deneysel koşullar altında önemli olmadığı gerçeğini doğrulamaktadır. Bunun, liç çözeltisinde KMnO_4 'ün hızlı tükenmesi ile ilgili olduğuna inanılmaktadır. 4 saatlik liçten sonra KMnO_4 'ün bir glisin solüsyonunda tamamen tüketilebildiği gözlenmiştir (Oraby, 2020). Böylece ilk deneyler her 4 saatte bir KMnO_4 'te sürekli bir eklemeye geleneksel bir şekilde gerçekleştirildi. Çözünmenin çoğu 6 saatlik liçten sonra elde edilmiş ve 12 saatlik liçten sonra bile verimde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu, geleneksel bir şekilde gerçekleştirilen tüm ilk deneylerin, bu deneysel tasarımla gerçekleştirilen deneylerden (Au = % 82,60; Hg = %73,46) daha yüksek verime (Au = %88,47; Hg = %92,35) sahip olmasının nedenini haklı çıkarmaktadır.

Altın ve Hg veriminin RSM'nin "Response Optimizer" modülüne göre elde edilen en yüksek (Au = %87,48, Hg = %73,23) olması için gerekli koşullar şu şekildedir: 2,78 g/L glisin konsantrasyonu, 2,88 g/L KMnO_4 konsantrasyonu ve 12 saatlik bir liç süresidir. Bu verimler, parametre araştırma deneylerinde elde edilenlerden daha düşüktür. Ayrıca, 4 saatlik liçten sonra, permanganatın ortamda tüketilmesi nedeniyle liç istenilen seviyede devam etmemesine bağlı olduğunu akla getirmektedir. Bu optimizasyondan elde edilen glisin ve permanganat konsantrasyonları, ilk deneylerde optimal konsantrasyonlar (2 g/L glisin ve 2 g/L permanganat) olarak seçilenlerden biraz daha yüksektir. Yüksek altın ve cıva ekstraksiyonu elde etmek için, liç işlemi boyunca çözeltide serbest permanganatı sabit tutacak bir model tasarlanması gerektiği sonucuna varılabilir.

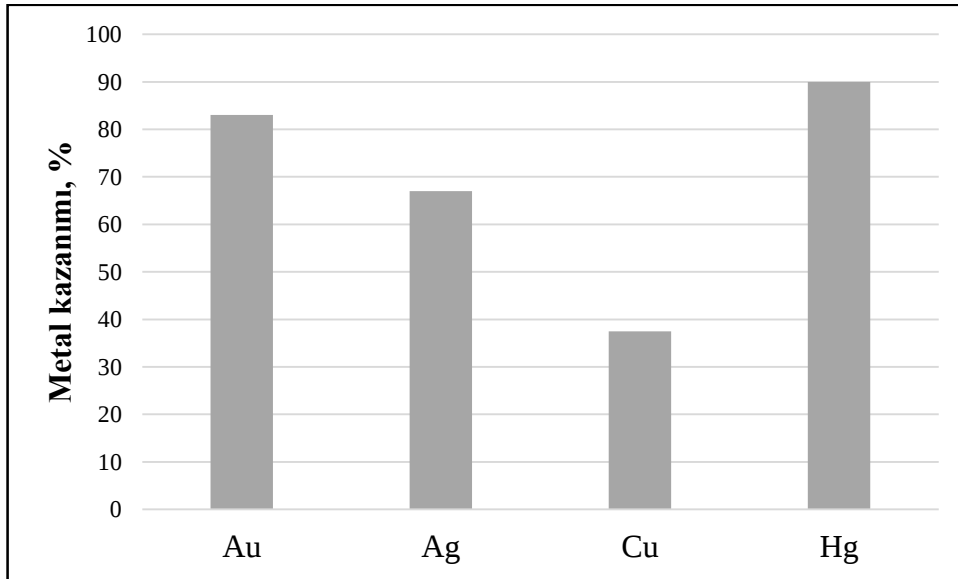
4.4.6. Glisin-permanganat Çözeltisinde Altın, Gümüş ve Bakır Liçi

Au, Ag, Cu ve Hg'nin 2 g/L Glisin ve 2 g/L KMnO_4 liç çözeltisindeki, %30 katı oranı, pH 10,50 ve 8 saat çözünme testleri Sudan amalgamasyon atığı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.46'da, liç işlemi sonunda elde edilen metal çözünmesini göstermektedir. Görüldüğü

gibi, bu atıklardan altın, gümüş, bakır ve cıvanın çözünmesi sırasıyla %83, %67, %37 ve %90'dir (Şekil 4.46).

Bakırın düşük geri kazanımının, çeşitli bakır minerallerinin, özellikle de glisin ile yavaş reaksiyona giren bakır sülfürlerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Altının %83'ünün liç edildiği ancak %17'sinin taneler içerisinde kapandığı ve glisin tarafından liç edilemediği gözlemlenmiştir. Bu atıklarda gözlenen gümüş mineralleri de glisin çözeltisinde çözünen elektrumlardır. Gümüş için kazanımlarının düşük olması, gang minerallerinin içindeki iri parçacık fraksiyonlarında hapsolmuş çok ince taneler halindeki bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Muhtemelen bu durumda onları çözmek gerekli olan için oksitleyici ve çözücü reaktifler mineral temas yüzeylerine ulaşamayacaktır.

Son olarak, cıvanın tamamen ekstrakte edilemediği gözlemlenmiştir. Altın, gümüş ve bakır mineralleriyle amalgam oluşturan cıvanın glisin tarafından kolayca çözünmesi beklenmekte, fakat HgS kompleksleri olarak bulunan cıvanın glisin tarafından muhtemelen çok daha yavaş çözülmesi bu duruma sebep olacaktır. Amalgamlama atıklarının siyanürlenmesi sırasında da benzer bir olgu gözlemlenmiştir (De Andrade Lima ve Bernardez, 2008; Kantarcı, 2020; Youpoungam vd., 2023).

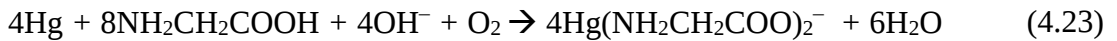
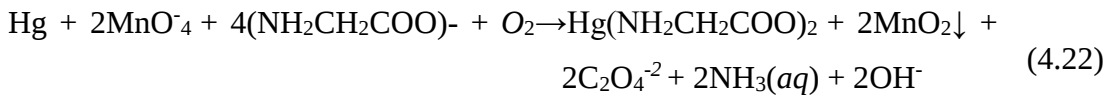
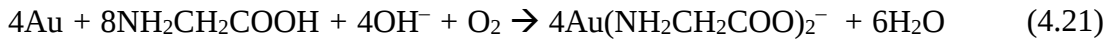
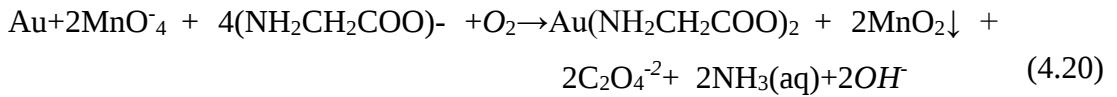


Şekil 4.46. Amalgamlama atıklarından altın, gümüş, bakır ve cıvanın glisin-permanganat çözeltisiyle ekstraksiyonu (2 g/L Gly ve 2 g/L KMnO₄; %30 katı oranı, pH 10,50 ve 8 saat)

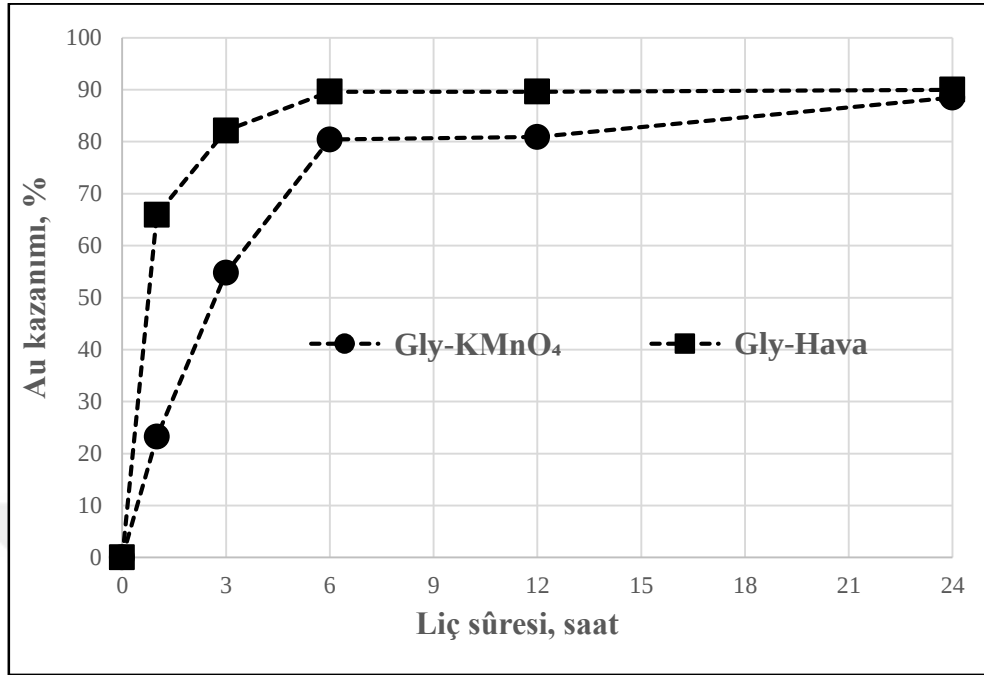
4.4.6.1. Glisin-oksijen ve Glisin-permanganat Liçinde Au-Hg Kazanımın Karşılaştırılması

Şekil 4.47, metallerin çözünmesiyle ilgili glisin-oksijen ve glisin-permanganat liç sonuçları arasındaki bir karşılaştırmayı göstermektedir. Oksijenli glisin liç testi %30 katı maddede, 5 L/dk O₂ beslemesinde, pH 12,50'de ve 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Glisin-permanganat özütleme testi %30 katı madde, 1 g/L glisin, 1 g/L permanganat, pH 10,5 ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Altın ile oksijenli glisin liçi hızı başlangıçta daha hızlıdır ve belirtilen koşullar altında toplam geri kazanım %89,97'dir. Glisin-permanganat liçi hızı başlangıçta yavaş iken ve nihai altın kazanımı, %88,47'de oksijenli glisin için olana çok yakındır.

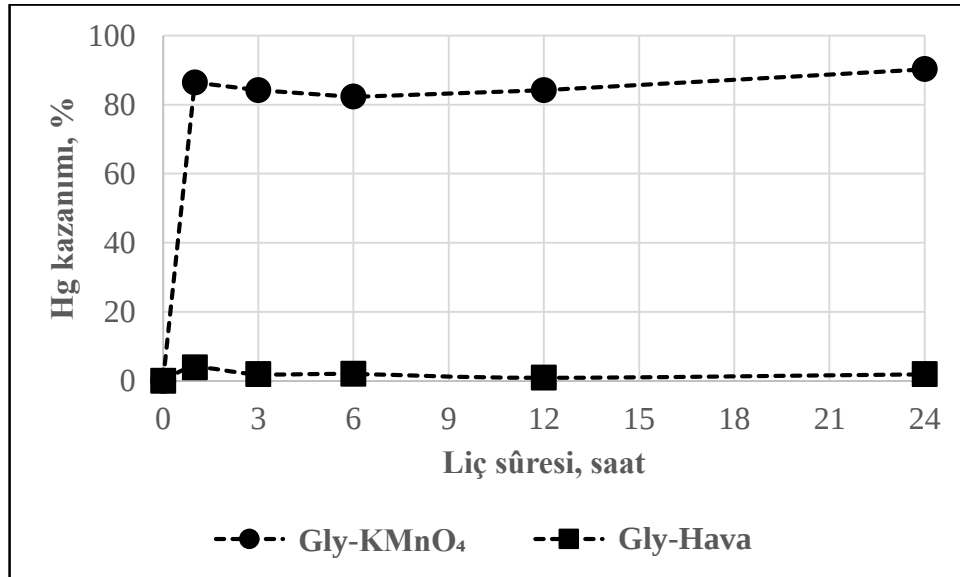
Cıva ile, glisin-permanganat liçi hızı başlangıçta hızlıdır ve toplam Hg geri kazanımı %92,22'dir. Glisin-oksijen sistemi çok zayıf bir cıva çözünmesine yol açmaktadır. Belirtilen koşullar altında 24 saat sonra sadece %2 cıva çözüldü (Şekil 4.48). Altın ve cıvanın glisin permanganat ve oksijenli glisin çözeltilerindeki kimyasal liç reaksiyonları, Denklem 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23 ile ifade edilebilir.



Oksidan olarak permanganat ile elde edilen en iyi verimler, altın ve cıvanın sızması için güçlü bir oksidan olan hidroksil radikalının ortamında oluşumu ile bağlantılı olacaktır. Permanganat iyonlarının ve manganezin varlığı, bu hidroksil radikalının oluşumunun kaynağında olabilecek oksijenin difüzyon ve çözünme kolaylığına işaret eder. Bu, permanganatın güçlü bir oksitleyici olduğunu ve oksijenden (O₂) daha yüksek bir indirgeme potansiyeline sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.47. Glisin-oksijenli ve Glisin-Permanganat liçi ile Au kazanımı (1. Glisin-oksijenli (Glisin: 1 M; hava: 2 L/dk; pH: 12,5; 600 dev/dk - 80mV < Eh < -48 mV); 2.Glisin-Permanganat liçi (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)).



Şekil 4.48. Glisin-Oksijenli ve Glisin-Permanganat liçi ile Hg kazanımı (1. Glisin-Hava liçi (Glisin: 1 M; hava: 2 L/dk; pH: 12,5; 600 dev/dk - 80mV < Eh < -48 mV idi); 2.Glisin-Permanganat liçi (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)).

4.4.6.2. Siyanür ve Glisin Liçi ile Au ve Hg Kazanımının Karşılaştırılması

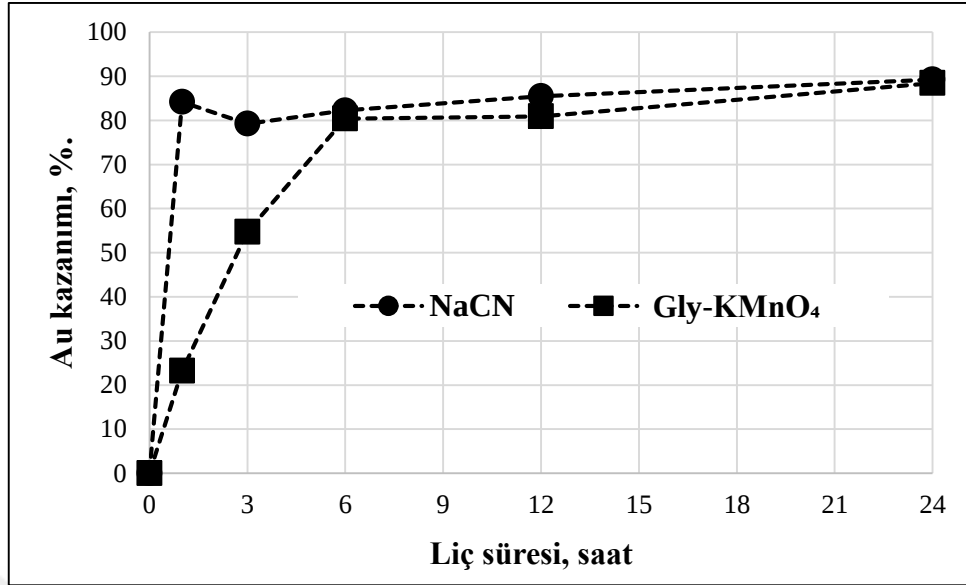
Aynı cevhere siyanür ve glisin-permanganat liç sistemleri uygulanmıştır. Bu deneyler, siyanür ortamındaki altın liç verimliliğini siyanür içermeyen glisin ortamınıninkiyile karşılaştırmak için yürütülmüştür. Siyanür liç testi, 1,5 g/L NaCN, %30 katı oranı, 0,85 l/dak hava beslemesi ve pH 10,5 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Glisin liçi, %30 katı oranı, pH 10,5'te gerçekleştirildi ve kullanılan toplam permanganat miktarı 3 kg reaktif/ton cevher olarak seçilmiştir. Sonuçlar, altın liç hızının başlangıçta siyanürde glisinden daha hızlı olduğunu ve sonunda, glisin içindeki toplam Au kazanımının siyanürdeki toplam Au kazanımına çok yakın olduğunu göstermiştir (Şekil 4.49). Siyanür tarafından Au kazanımının çoğu, liç periyodunun ilk 1 saatinde meydana gelmekte ve sonraki periyotlarda verimde hafif bir artış gözlemlenmektedir. Glisinde Au kazanımı ilk 6 saatte hızlı iken, 6 ile 12 saat arasında sabit hale gelirken, son 12 saatte liç periyodunda hafif bir artış gözlenmiştir. Glisin permanganat ve siyanür ile altının liç edilmesinin kimyasal reaksiyonları, Denklem 4.1, 4.20 ve 4.21'e göre ifade edilebilir. Bu sonuçlar, glisin ile karşılaştırıldığında siyanür tarafından çözünmenin hızlı doğasının bir göstergesidir. Bu liç deneylerinde, siyanürün glisine kıyasla daha hızlı kinetiğini açıklayabilecek çıkarımlar şunlardır:

(1) Oda sıcaklığında, siyanürün sıvı haldeki kütle aktarım katsayıları, glisinin kütle aktarım katsayılarına kıyasla daha yüksektir, çünkü HCN küçük bir moleküler boyuta ($39,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ve suda yüksek bir difüzyon katsayısına (Lötter'e (2006) göre $1,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) sahipken, glisin büyük bir moleküler boyuta ($64,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ve siyanürünkünden daha küçük bir difüzyon katsayısına (Khanal vd., (2019) göre $1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) sahiptir. Sonuç olarak, oluşan altın glisinat kompleksleri, oluşan altın siyanür komplekslerinden daha büyük olacaktır ve bu nedenle difüzyonla temiz altın yüzeyi elde etmek için altın glisinat kompleksleri, siyanür komplekslerine kıyasla yavaş olacaktır.

(2) Glisin, büyük moleküler boyutu nedeniyle, hacimli olabilir ve glisinin molekülünün altının yüzeyine bağlanma oranını en aza indirebilir.

(3) Glisin-permanganat çözeltilerinde (Denk. 4.20) gözlemlenen MnO_2 ve $\text{Ca} (\text{C}_2\text{O}_2)$ çökeltisinin etkisi, liç çözeltisinin belirli noktalarında kütle transferi olayı engellenebilir (Oraby vd., 2020), yavaşlayabilir veya altının kazanım oranını düşebilmektedir.

Glisin permanganat ve siyanür çözeltilerinde çözeltilerinde cıvanın liç edilmesinin kimyasal reaksiyonları, Denklem 4.2, 4.22 ve 4.23'e göre (Bölüm 4.4.4.6.) ifade edilebilir.



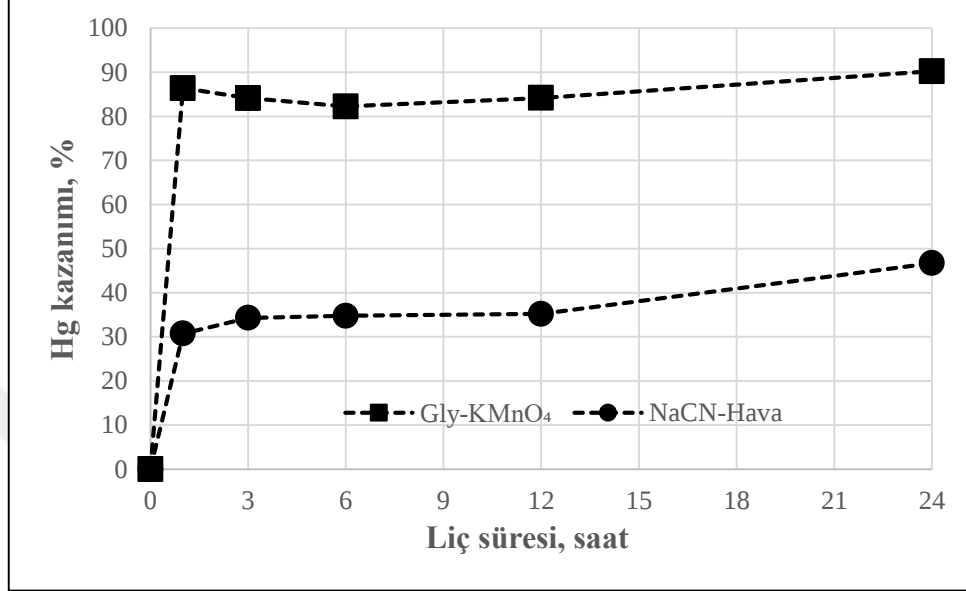
Şekil 4.49. Cevherden glisin ve siyanür ortamında altın kazanımı, Siyanür liçi (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk); Glisin-KMnO₄ (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV)

Glisin liç hızı, siyanür liç hızından daha hızlıdır ve toplam Hg kazanımı, glisin içinde (%90,22), siyanürdekenden (%46,71) iki kat daha yüksektir. Şekil 4.51, glisin tarafından Hg çözünmesinin çoğunun, liç süresinin ilk 1 saatinde meydana geldiğini ve sonraki dönemlerde verimde sadece yaklaşık %6'lık bir ilave artışın gözlemlendiğini göstermektedir. Öte yandan, siyanürde Hg çözünmesi ilk 3 saatte hızlıdır, daha sonra liç hızı 6–12 saat arasında sabit kalır ve liç periyodunun son 12 saatinde hafif bir artış gözlenmektedir. Yalnızca %46 Hg çözünmesi, Hg kazanımında siyanürlenmenin daha az verimli olduğunu göstermektedir ve bu durum literatür verileri (Gabby, 2013; Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984) ile benzerlik göstermektedir. Ancak, oksitleyici olarak hava kullanılması durumunda her iki çözündürme yöntemi kıyaslandığında siyanürleme ile kazanım daha fazladır.

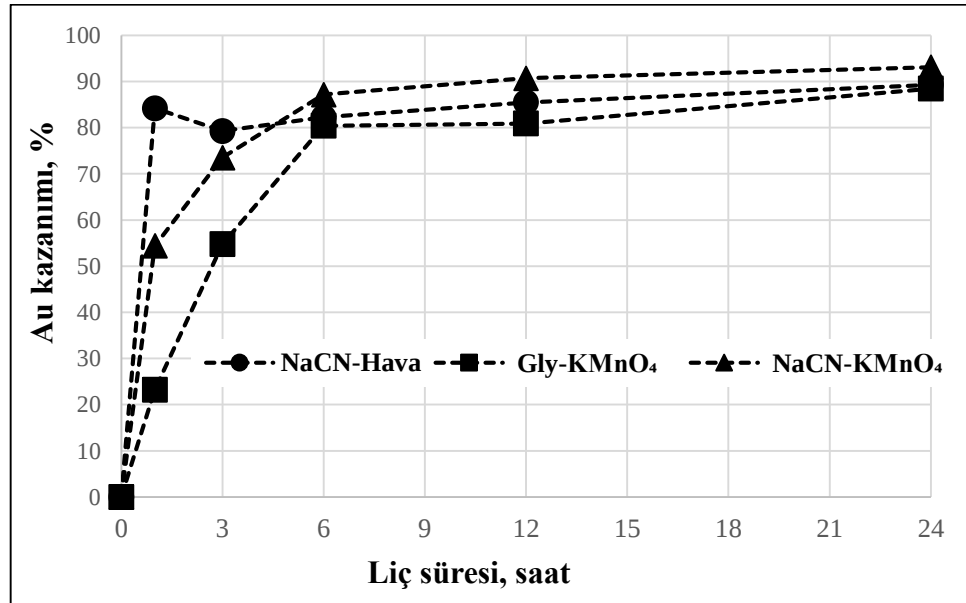
Hava-Glisin çözeltisinde Hg kazanımı (yaklaşık %12) çok düşük olduğundan, siyanürleme ile elde edilen Hg kazanımının (yaklaşık %47) yüksek olmasının nedeninin siyanür difüzyonunun glisininkinden daha yüksek olan kinetiği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu, Hg'nin çözünme verimliliği sorununun kullanılan oksitleyiciye bağlı olduğunu göstermektedir. Hg kazanımında siyanür veya glisin çözeltisinde çözebilmek için hava(O₂) yerine permanganat gibi daha güçlü bir oksidan kullanımı gerekmektedir.

Aynı koşullar altında, oksitleyicinin Au ve Hg kazanımına etkisinin incelemek amacıyla NaCN-KMnO₄, NaCN-Hava ve Gly-KMnO₄ liç testleri yapılmıştır. Deneyin

sonucunda, glisin-KMnO₄ liç testleri ve geleneksel siyanür (NaCN-Hava) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.50’de gösterilmektedir.

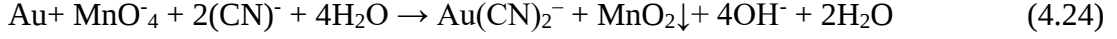


Şekil 4.50. Glisin (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk; -101 mV < Eh < 48 mV) ve siyanür ortamında (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) cıva kazanımı,



Şekil 4.51. Cevherden NaCN-KMnO₄ (NaCN: 1,5 g/L; KMnO₄: 2 g/L ; pH: 10,5; T: 23°C; 300 dev/dk), Gly-KMnO₄ (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk) ve NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; Hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) ortamında altın kazanımı

Bir siyanür-permanganat çözeltisinde altın çözünme kimyasal reaksiyonu, Denklem 4.24'e göre ifade edilebilir;

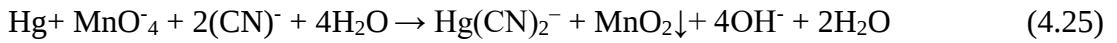


Sonuçlar, ilk 3 saat boyunca altın kazanımının geleneksel siyanürleme işlemi (NaCN-Hava) ile siyanür-permanganat ve glisin-permanganat liç işleminde olduğundan daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni; NaCN-Hava'nın difüzyon katsayısı muhtemelen NaCN-KMnO₄ ve Gly-KMnO₄'ünkinden daha yüksektir. 24 saatliç liç süresi sonunda; NaCN-KMnO₄ ile Au kazanımının diğer yöntemlere (NaCN-Hava, Gly-KMnO₄) nazaran daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kazanım verimleri sırasıyla %93,10 (NaCN-KMnO₄), %89,27 (NaCN-Hava) ve %88,47 (Gly-KMnO₄)'dir.

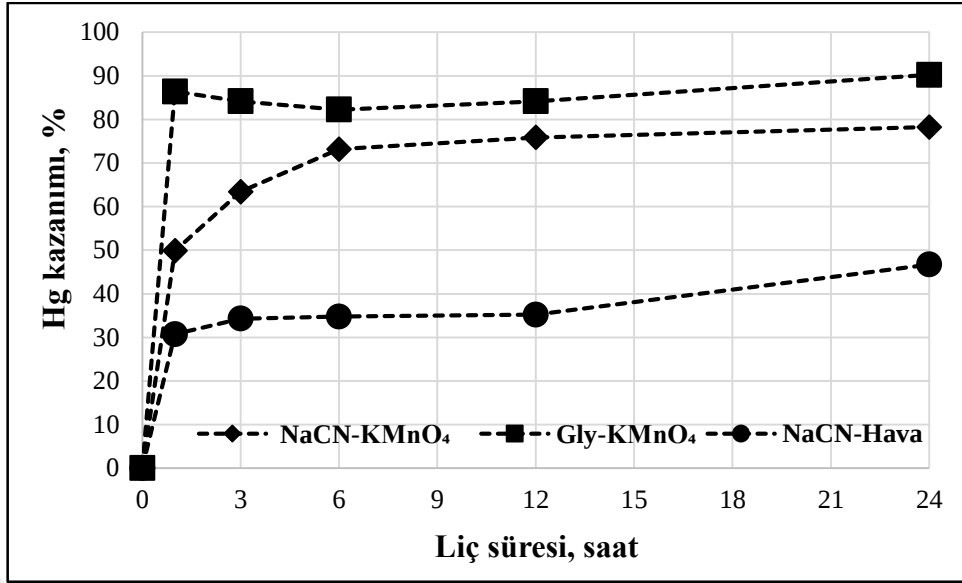
Siyanür çözeltisi ve oksitleyici olarak permanganat ile elde edilen en iyi verimler, HCN'nin yüksek difüzyon katsayısına ($1,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) ve altın liçinin için güçlü bir oksidan olan hidroksil radikalının ortamında oluşumuna bağlanmıştır (4.22).

Şekil 4.52'de, NaCN-Hava ve NaCN-KMnO₄ ile cıva kazanımının Gly-KMnO₄ liçinden elde edilenlerden daha yavaş olduğu görülmektedir. Siyanür-permanganat (NaCN-KMnO₄, %78,25 Hg) liçi ile Hg kazanımı ve liç kinetiği, Siyanür-Hava (NaCN-Hava, %46,71 Hg) liçine kıyasla önemli ölçüde yüksektir.

Siyanür permanganat (NaCN-KMnO₄) çözeltisinde Hg'nin çözünmesinde kimyasal reaksiyonu, Denklem 4.25'e göre ifade edilebilir



Siyanür liçinde oksitleyici olarak permanganat (KMnO₄) kullanımının liç kinetiği (6 saat sonunda maksimum) ve Hg kazanımı açısından hava kullanımına nazaran daha verimli olduğu görülmektedir. 24 saatlik liç sonunda oksidan olan permanganat kullanımı ile Hg kazanımı yaklaşık %73 Hg iken hava kullanımında yaklaşık %47'dir (Şekil 4.52).



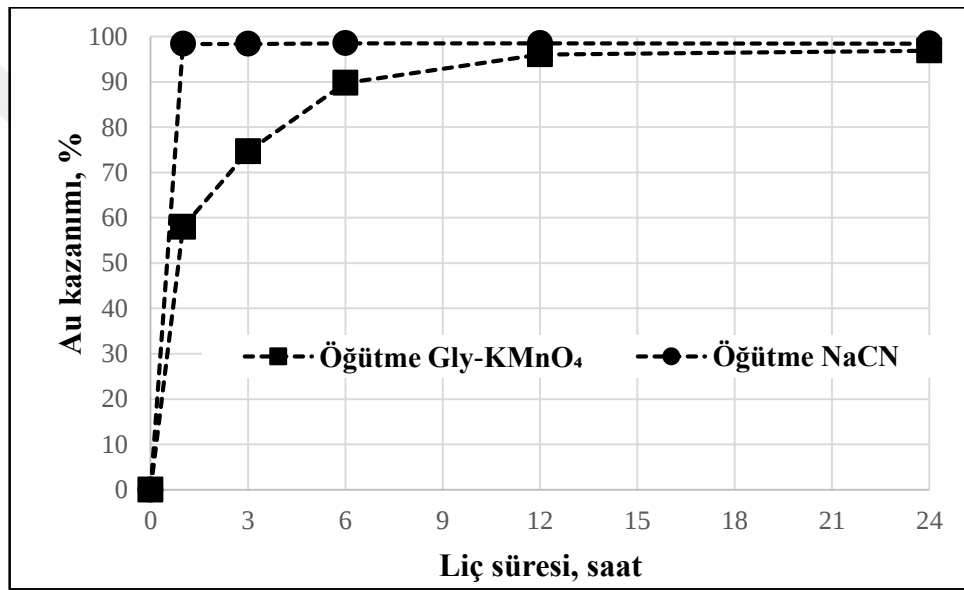
Şekil 4.52. Cevherden NaCN-KMnO₄ (NaCN: 1,5 g/L; KMnO₄: 2 g/L ; pH: 10,5; T: 23°C; 300 dev/dk), Gly-KMnO₄ (Glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk) ve NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk) ortamında cıva kazanımı

Glisin liçinde ise, oksitleyici olarak hava ve permanganat (KMnO₄) kullanımı durumunda da benzer yavaş çözünme oranları gözlenmiştir (Şekil 4.23). Bu sonuçlar; alkali ortamda cıva kazanımında oksitleyici olarak permanganat (KMnO₄) kullanımının hem siyanür hemde glisin liçinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Cıva liçi için güçlü oksidant olarak rol oynayan permanganat ile elde edilen bu daha iyi verimler, hidroksit radikallerinin liç çözeltisindeki oluşumuyla bağlantılı olduğu düşünülmektedir (2.16). Siyanür-permanganatla cıva kazanımı % 78,25 iken glisin-permanganatla kazanım biraz daha yüksek olup %90,22'dir. Cıvanın, siyanür permanganat tarafından çözünmesini artırmak için daha temel ve optimizasyon çalışmalarının yürütülmesi kazanımı iyileştirilebilir. Normalde, glisin permanganatta çözünen tüm cıvaların, siyanür permanganatta da çözünmesi beklenilmektedir. Ayrıca bu sonuçlar; permanganatın (KMnO₄), hava ve H₂O₂ gibi diğer oksitleyicilere kıyasla glisin veya siyanürün alkali bir çözeltisinde çok güçlü bir oksitleyici olduğunu doğrulamaktadır.

Ön işlem görmüş örneğimize (ince öğütme) uygulanan siyanür-hava ve glisin-permanganat liç işlemi sonucu Au kazanımı Şekil 4.54'te gösterilmiştir. Elde edilen toplam verimler siyanür ve glisin liçi için sırasıyla %98,47 ve %96,89'dur. Altının liç kinetiği, siyanür liçinde glisin liçinde olduğundan daha hızlıdır (Şekil 4.53). Bu sonuçlar, verim (neredeyse %100 Au kazanımı) ve metal kazanımı açısından tam olarak beklenen sonuçtur.

Ayrıca; bu durum, çevre ve insan sağlığı açısından hiçbir olumsuz durum teşkil etmeyen glisin kullanımıyla liç işlemi sonucunda Au kazanımının siyanür liçine alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Bu sonuçlar, verim (neredeyse %100 geri kazanım) ve liç sistemlerinin verimliliği açısından tam olarak beklediğimiz sonuçtur. Bu, siyanür tarafından kazanılan altının, bu çalışmada yapılan tüm varsayımları desteklemek için glisin-permanganat tarafından altın kazanımının yaklaşık olarak eşit olduğu anlamına gelmekte olup tek fark, siyanür liç sisteminin kinetiğinin daha hızlı olmasıdır (Şekil 4.53).

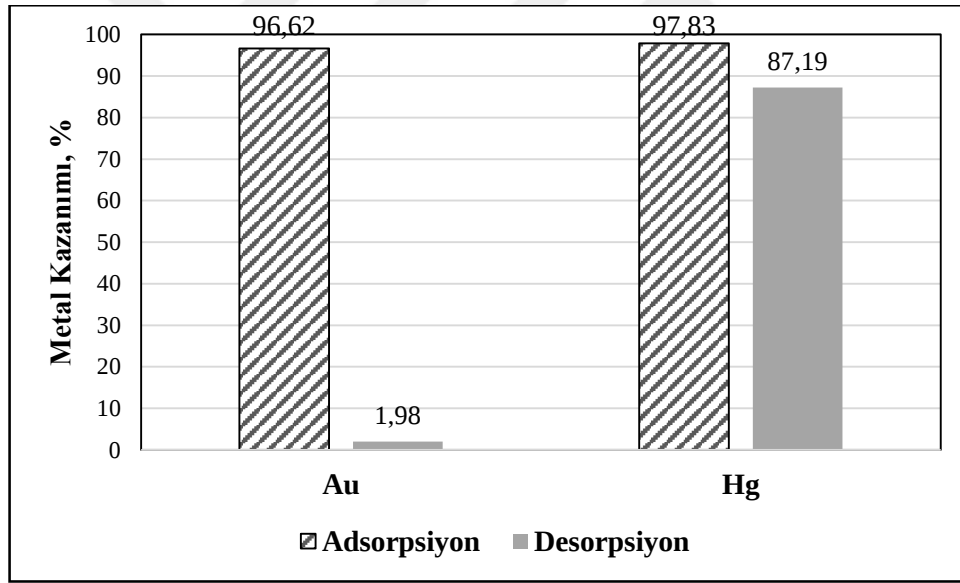


Şekil 4.53. Öğütmüş cevherden (+20 µm) glisin ve siyanür ortamında altın çözünmesi (1.Gly-KMnO₄ (glisin: 2 g/L; KMnO₄: 2 g/L; T: 23°C; pH:10,5; 300 dev/dk). 2.NaCN-Hava (NaCN: 1,5 g/L; hava: 1 L/dk; pH: 10,5; T: 23°C; 450 dev/dk)

4.5. Aktif Karbon ile Altın ve Cıva Adsorpsiyonu ve Sıyırılması

Alkali glisin çözeltisinden, altının aktif karbon tarafından adsorpsiyonu daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Oraby ve Eksteen, 2015; Tauetsile vd., 2018a, 2018b; Eksteen vd., 2018; Altinkaya vd., 2020; Oraby vd., 2020). Fakat, glisin ve permanganat yüklü liç çözeltisinden cıvanın aktif karbon ile geri kazanımı hususunda bir çalışmaya rastlanmamış olup bu bölümde cıvanın geri kazanılıp kazanılamayacağını belirlemek amacıyla test yapılmıştır.

Yüklü liç çözeltisinden elde edilen altın ve cıva konsantrasyonlarına dayalı olarak, altın glisinatın karbon adsorpsiyon testi için geri kazanımın %96,62 ve cıva glisinat için %97,83 olduğu belirlenmiştir (Şekil.4.54). Aktif karbon adsorpsiyonu uygulanan glisinli yüklü liç çözeltisi 1,094 ppm altın ve 27,69 ppm cıva konsantrasyonuna sahipti. Adsorpsiyon testinden sonra boş çözeltinin altın ve cıva konsantrasyonlarının sırasıyla 0,037 ppm Au ve 0,6 ppm Hg olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, aktif karbon kullanılan geleneksel bir geri kazanım işleminin (örneğin; bir Carbon in Column sistemi (CIC)), bir alkali glisin-permanganat yüklü liç çözeltisinden altın ve cıvanın geri kazanılması için kullanılabileceğini göstermektedir. Elde edilen veriler aynı zamanda, glisin-permanganat liç işleminde altının geri kazanımı için Carbon in leach (CIL) ve Carbon in Pulp (CIP) sistemlerinin uygulanabileceğini gösteren çalışma ile de uyumludur (Oraby vd., 2020). Bu nedenle aktif karbon, kullanılan liç çözeltisinden cıvanın çıkarılması için bir çözüm olabilir.



Şekil 4.54. Liç çözeltisinden Aktif Karbon ile altın ve cıva adsorpsiyonu (Glisin çözeltisi: 50 mL; AC: 1 g/L; 135 dev/dk; T: 23°C; pH: 10,5; süre: 12 saat) ve Yüklü Karbondan Kral Suyu ile altın ve cıva desorpsiyonu (HCl/HNO₃:3/1; AC: 1 g/L)

Aktif karbon; hem altın glisinat hem de cıva glisinat ile yüklendiğinden, her iki metal için elüsyon koşullarını belirlemek için başka bir desorpsiyon (sıyırma) testi yapılmıştır. Deneyler; sıcak kral suyuyla, cıva geri kazanımın %87,19 olduğunu ve altın için geri kazanımın sadece %1,98'de kaldığını göstermiştir (Şekil.4.54). Bu, kral suyu'nun cıva için iyi bir yıkama solüsyonu olduğunu, ancak altın için olmadığını göstermektedir. Bu durum,

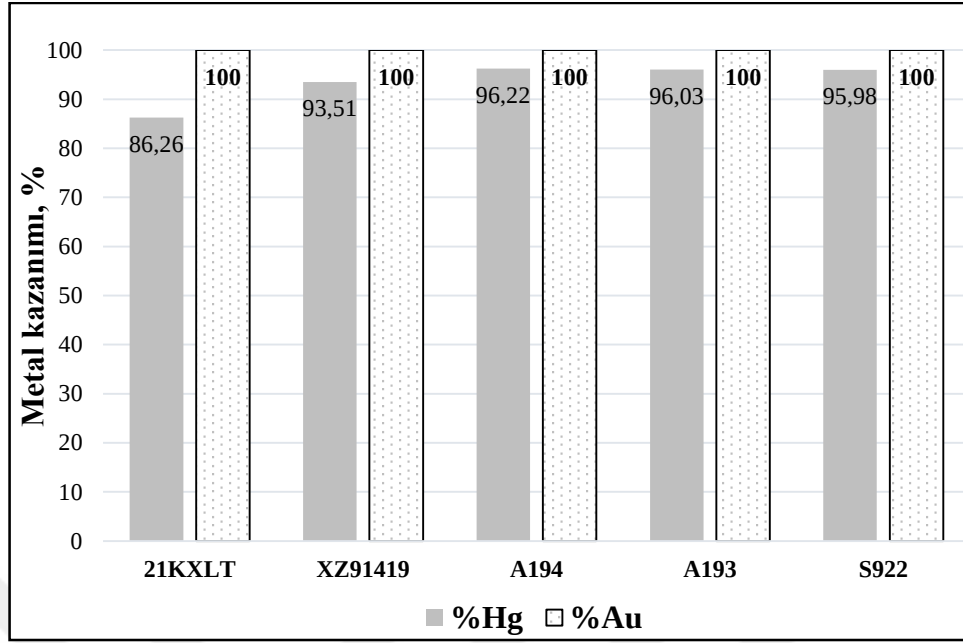
kral suyu'nun altının karbona adsorpsiyonunu koruyarak cıvayı karbondan çıkarmak için seçici bir yıkama işlemi sağlayacağı anlamına gelmektedir. Bu karbon yıkama tekniği, geleneksel Zadra (siyanür-alkali) tarafından basınç altında gerçekleştirilenlerden daha avantajlı görünmektedir (Zadra vd., 1952; Ross vd., 1973; Bunney vd., 2010), çünkü; Zadra ile cıvanın elüsyonu minimal ve sadece altının %40'ının karbondan sıyrılmasını sağlamaktadır (Pramudya, 2015). Ayrıca, kral suyu ile sıyırma tekniği, altının karbona adsorpsiyonunu koruyarak cıvanın yaklaşık %90'ının sıyrılmasına izin verdiğinden %7 asitli yıkama, UNR-100 gibi diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir (Pramudya, 2015).

4.6. Reçine ile Altın ve Cıva Adsorpsiyonu

Glisin liç çözeltisinde cıva ile birlikte altın için en seçici adsorbanların belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Kullanılan yüklü çözeltisi, bir amalgam atığının 2 g/L glisin ve 2 g/L KMnO_4 liçinden elde edilmiş olup 2,69 mg/L altın ve 31,43 mg/L cıva içermektedir. Adsorpsiyon sürecinden sonra, boş çözeltideki altın ve cıva konsantrasyonlarının sırasıyla 0.00 mg/L altın ve 1,19-4,32 mg/L cıva olduğu gözlemlenmiştir. Altının adsorpsiyonu tamdır (%100), ancak cıva için adsorpsiyon oranı %86 ila %96 arasında değişmektedir. Şekil 4.55'da görülebileceği gibi, Dowex 21KXLT ve XZ91419 reçineleri Purogold A193, A194 ve S922 reçinelerine kıyasla cıva için biraz daha düşük bir adsorpsiyon oranı göstermiştir. Bu, test edilen tüm adsorbanların cıva ile birlikte altın adsorbe etmeleri bakımından seçici olmadığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, cıvanın reçine tarafından adsorpsiyon verimliliğinin çok yüksek olduğunu göstermektedir (>% 96). Bu nedenle, reçineyi adsorban olarak kullanarak glisin çözeltilerinden Hg'yi yüksek verimle uzaklaştırmak mümkün olacaktır. Bu glisin çözeltisinde reçinenin adsorban olarak kullanılmasının avantajları aşağıdaki gibidir;

- Reçine üzerine cıva yüklenmesi altının reçine tarafından adsorpsiyonunu etkilememiştir (%100 Au adsorpsiyonu vardır),
- Hg ve Au'nun reçineden seçici olarak desorpsiyonu, karbon üzerine yüklenmiş Hg ve Au'nun desorpsiyonundan daha verimli ve ekonomik olabilir.
- Dozaj, zaman, konsantrasyonlar, adsorban türleri, pH, sıcaklık gibi parametrelerin Hg adsorpsiyonunun verimliliği üzerinde etkileri olabilir, bu nedenle gelecekteki çalışmalarda tüm bu parametrelerin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekecektir.



Şekil 4.55. Liç çözeltisinden Reçine ile cıva adsorpsiyonu (Glisin çözeltisi: 50 mL; Reçine: 1 g/L; 135 dev/dk; T: 23°C; pH: 10,5; süre: 12 saat)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Amalgamlama Prosesi çok eski zamanlardan beri uygulanan verimsiz bir altın üretim yöntemidir. Yöntem çevresel açıdan da önemli zararları bulunan cıva kirlenmesine de neden olduğu için yerini siyanürleme gibi daha modern tekniklere bırakmıştır. Günümüze kadar bu yöntemle üretimi yapılmış ve çevreye bırakılmış milyonlarca ton atık bulunmaktadır. Dahası günümüzde de halen bu yöntemin uygulanmasına devam edilmekte olup önemli miktarlarda altının üretildiği görülmektedir. Dünyanın Afrika, Güney Asya ve Güney Amerika gibi çok farklı bölgelerinde yapılan bu üretimlerde de önemli miktarlarda atığın ortaya çıkmaya devam ettiği bilinmektedir. Birleşmiş Milletler Örgütü tarafından tarafından bu kullanımın azaltılması ve oluşan atıkların temizlenmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Söz konu atıklar içerisinde bulunan altının ekonomiye kazandırılmasının yanında cıvanın çevreden uzaklaştırılmasını sağlamak üzere siyanürlemenin kullanımı ise olumsuz etkilerinden dolayı önerilmemekte ve yeni alternatif tekniklerin geliştirilmesi desteklenmektedir.

Bu çalışma kapsamında glisin gibi amino asit türü organik reaktiflerin kullanımı ile amalgamlama atıklarından cıva ve altını birlikte kazanılabilirliği araştırılmıştır. Uygulanan prosesin kimyasal süreçleri ortaya çıkarılarak etili olan parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Üzerine çalışılan atıkların karakterizasyonu yapılarak gravite ve siyanürleme ile kazanımı araştırılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu çalışma ile dünyanın pek çok ülkesinde yaygın olarak bulunan ve önemli miktarlarda altın ve cıva içeren amalgamlama atıklarının Minamata Sözleşmesi uyarınca siyanür kullanılarak değerlendirilmesinin yasaklanması durumu ortadan kaldırılabilecektir. Böylece hem önemli bir kirlenici kaynak durumundaki amalgamlama atıklarından cıvanın temizlenmesi sağlanmış olacak, hem de önemli bir kaynak olarak altının verimli bir şekilde ekonomiye kazandırılması sağlanabilecektir.

Üzerinde çalışılan amalgamlama atıklarının detaylı jeokimyasal ve mineralojik karakterizasyonu, bu atıkların %90'dan fazla Kuvars'tan oluştuğunu 4,5 g/t altın ve >80 g/t cıva içerdiğini göstermektedir. Altın amalgam yapısında ve serbest veya kuvar içerisinde elektrik şeklinde bulunmaktadır. Cıva ise altının yanı sıra diğer metallerin mineralleri ile amalgam yapabilmektedir. Yapılan tane boyutu-metal dağılımı incelemeleri her iki metalin tenörünün ince tane boyutlarında arttığını göstermiştir. Gravite ile kazanımında her iki metal için verimli ayırmanın yapılamayacağı ve en verimli ayırmanın 74-38 mikron aralığında

%70 Altın kazanımı ile yapılabileceği görülmüştür. Bu yöntemle cıva için istenilen kazanımlara da ulaşamamaktadır.

Atıkların siyanürleme ile temizlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar altın için yüksek çözünme verimlerine (>%90) ulaşılmasına rağmen cıva için benzer kazanım verimlerine ulaşamadığını (~%50) göstermektedir. Cıva için elde edilen bu düşük kazanım değerlerinin cıvanın çözünmesi için yeterli oksidasyon şartlarının oluşturulamaması ve/veya cıva-siyanür kompleksinin düşük kararlılığının neden olabileceği tahmin edilmektedir.

En basit amino asitlerden biri olan Glisin ile gerçekleştirilen çözündürme deneylerinde amalgamlama atıklarından altın ve cıvanın yüksek verimlerle (>%90) kazanılabileceğini ve siyanürlemeye önemli bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Glisin ile çözündürmede ortamın sıcaklığı ve pH'sının, reaktif konsantrasyonunun, oksitleyici reaktif türü ve miktarının etkin parametreler olduğu görülmüştür. Glisin liçinde siyanürleme ile benzer çalışma koşullarında (pH: 10-11, Sıcaklık: 20-25 °C) ve yakın reaktif konsantrasyonlarında (Glisin: 2 g/L, KMnO_4 : 2 g/L) daha kısa sürelerde (6-8 saat) benzer altın (>%90) ve daha yüksek cıva (>%90) kazanımlarına ulaşılabilirdiği belirlenmiştir. Liç sonrası kazanım işlemlerinde de benzer durum söz konusu olup her iki metal aktif karbona üzerine yüksek verimlerle (>%95) adsorbe edilerek çözüldüğü kazanılabilmekte ve ön sıyırma ile cıva seçimli olarak uzaklaştırılabilmektedir.

Diğer taraftan Amalgamlamanın nispeten iri boyutlarda (d_{85} : 150 μm) uygulanması ile ortaya çıkan atıkların, liç öncesinde daha ince öğütülmesi sonrasında kapanım halindeki altınların da kazanılabilmesine imkan verebileceği görülmektedir. Elde edilen bulgular amalgamlama atıklarının siyanüre alternatif ve çevreci bir amino asit grubu reaktif olan Glisin'in kullanıldığı liç prosesi ile değerlendirilmesinin mümkün olduğunu ve ekonomik olarak arıtılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında karıştırmalı liç sistemi üzerinde çalışılmış olup yığın, perkolasyon ve yerinde liç gibi diğer sistemlere uygunluğu da araştırılması gereklidir. İlerideki dönem çalışmalarda çözüldüğü altın ve cıvanın seçimli olarak kazanımında geleneksel aktif karbon adsorpsiyon-desorpsiyon sistemlerinin kullanımının detaylı bir şekilde araştırılarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Alternatif kazanım yöntemleri olarak çinko metali ile çöktürme (Merril-Crowe) ve reçine ile kazanım gibi alternatif yöntemlerin uygulanabilirliğinin de araştırılması gerekmektedir. Diğer taraftan liç veya desorpsiyon sonrası elde edilecek cıva içerikli çözüldülerden seçimli çöktürme ile cıvanın çevresel açıdan duraylı bir kimyasal yapıda elde edilmesine yönelik araştırmalar da planlanmalıdır. Gelecek

dönem çalışmalarda ayrıca çevreci bir amino asit olan glisin liçi sonrası oluşacak katı ve sıvı atıkların çevresel etki değerlendirilmesinin de araştırılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Agence Ecofin, 2021. Le Ghana Lance l'Armée aux Trousses des Artisans Miniers Illégaux <https://www.agenceecofin.com/mines/2904-87696-le-ghana-lance-l-armee-aux-trousses-des-artisans-miniers-illegaux>. 04 Mayıs 2021.
- Ahern, N., 2015. Mercury in Gold Processing. AuTec Innovative Extractive Solutions Ltd., Vancouver, BC, Canada <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00042-6>. 13 Mayıs 2016.
- Aksu, S. ve Doyle, F.M., 2001. Electrochemistry of Copper in Aqueous Glycine Solutions, J. Electrochem. Soc., 148, B51–B57.
- Allibone, J., Fatemian, E. ve Walker, P.J., 1999. Determination of Mercury in Potable Water by ICP-MS Using Gold as a Stabilising Agent, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14, 235–239.
- Alloway, B.J., 2013. Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability, vol. 22. Springer Science & Business Media.
- Alp, I., Celep, O., Deveci, H., ve Vicil, M., 2008. Recovery of Gold from a Free-Milling Ore by Centrifugal Gravity Separator, 67-71.
- Alp, I., Celep, O. ve Deveci, H., 2005. Application of Falcon Centrifugal Concentrator for Recovery of Gold from Mastra Ore, [in] XIth Balkan Mineral Processing Congress, Mineral Processing in Sustainable Development, Durres, Albania, p.314.
- Altinkaya, P., Wang, Z., Koroleva, I., Hamuyuni, J., Haapalainen, M., Kolehmainen, E., Yliniemi, K. ve Lundström, M., 2020. Leaching and Recovery of Gold from Ore in Cyanide-Free Glycine Media. Miner. Eng., 158, 106610.
- Arslan, F., Özdamar, D.Y., Dinçer, H. ve Gürkan, V., 1999. Artvin-Cerattepe Yöresi Altın ve Gümüş İçeren Cevherlerin Siyanür ile Çözündürülmesi, Metalurji Dergisi, 23,122,16-21.
- Atak, S., 1990. Flotasyon İnkeleri ve Uygulaması, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul, 222.
- Aylmore, M.G., 2005. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In: Adams, M.D. (Ed.), Advances in Gold Ore Processing. Elsevier, Oxford, pp. 501–540.
- Aylmore, M.G., 2016. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In: Adams, M.D. (Ed.), Gold Ore Processing (Second Edition), Elsevier, Amsterdam, Chapter 27, 447–484.
- Azizi, A., Petre, C.F. ve Larachi, F., 2012b. Leveraging Strategies to Increase Gold Cyanidation in the Presence of Sulfide Minerals—Packed-Bed Electrochemical Reactor Approach, Hydrometallurgy, 111, 73–81.

- Azizi, A., Petre, C.F., Assima, G.P. ve Larachi, F., 2012a. The Role of Multi-Sulfidic Mineral Binary and Ternary Galvanic Interactions in Gold Cyanidation in a Multi-Layer Packedbed Electrochemical Reactor, Hydrometallurgy, 113, 51–59.
- Balderas-Hernandez, P., Roa-Morales, G., Ramirez-Silva, M.T., Romero-Romo, M., Rodriguez Sevilla, E., Esparza-Schulz, J.M. ve Juarez-Gomez, J., 2016. Effective Mercury (II) Bioremoval from Aqueous Solution, and Its Electrochemical Determination. Chemosphere, 167, 314–321.
- Barani, K., Dehghani, M., Azadi, M.R., Karrech, A., 2021. Leaching of a Polymetal Gold Ore and Reducing Cyanide Consumption Using Cyanide-Glycine Solutions. Miner. Eng., 163
- Bell P., 2016. A la Recherche du Prochain Grand Gisement Africain, <https://mgmtranslation.wordpress.com/2016/11/09/prochain-grand-gisement-africain/>. 01 Ocak 2023.
- Bettinelli, M., Spezia, S. ve Roberti, S., 1999. Determination of Mercury in Coal Using FICVAAS and FI-CV-ICP-MS, Atomic Spectroscopy, 20, 13–19.
- Boyle, D. R. ve Smith, C. N., 1994. Mobilization of Mercury from a Gossan Tailings Pile, Murray Brook Precious Metal Vat Leaching Operation, New Brunswick, Canada, Journal American Society of Mining and Reclamation, 2, 234–241.
- Breuer, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2000. Thiosulfate Leaching Kinetics of Gold in the Presence of Copper and Ammonia. Miner. Eng., 13, 1071–1081.
- BRGM/RP-2013. Utilisation du Cyanure dans l’Industrie Aurifère en Guyane. Impacts Potentiels sur l’Environnement et Recommandations, Généralité sur les Cyanures, 61968-FR., p.11.
- Bunney, K., Jeffrey, M. I., Pleyser, R. ve, P. L., 2010. Selective Elution of Gold, Silver and Mercury Cyanide from Activated Carbon. Minerals and Metallurgical Processing, 27, 4, 205-211.
- Calvo, G., Mudd, G., Valero, A. ve Valero, A., 2016. Decreasing Ore Grades in Global Metallic Mining: A theoretical Issue or a Global Reality? Resources, 5, 1–14.
- Celep, O., 2006. Gold Recovery from Mastra (Gümüşhane) Ore Using Knelson Centrifugal Separator. İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, 19,2, 175-182.
- Celep, O., 2011. Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon. 157.
- Çelik, H., 2005. Refrakter Altın Cevherlerinin/Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı. Madencilik, 44, 3, 35-46.
- Chachage, S.L., 1993. New Forms of Accumulation in Tanzania: The Case Gold Mining Research Report Nordiska Afrikainstitutet. 92: 77-107.

- Chandra, I. ve Jeffrey, M.I., 2004. An Electrochemical Study on the Affect of Additives and Electrolyte on the Dissolution of Gold in Thiosulfate Solutions, Hydrometallurgy, 73,305-312.
- Chen, M., Wang, Rong, Qi, Y., Han, Y., Wang, Rui, Fu, J., Meng, F., Yi, X., Huang, J. ve Shu, J., 2021. Cobalt and Lithium Leaching from Waste Lithium Ion Batteries by Glycine. J. Power Sources, 482, 228942.
- Coles, C. A. ve Cochrane, K., 2006. Mercury Cyanide Contamination of Groundwater from Gold Mining and Prospects for Removal. Sea to Sky Geotechnique, 1118-1122.
- Corrans, I.J. ve Angove, J.E., 1991. Ultra-Fine Milling for the Recovery of Refractory Gold. Minerals Engineering, 4,11, 763-776.
- Dai, X. ve Jeffrey, M.I., 2006. The Effect of Sulfide Minerals on the Leaching of Gold in Aerated Cyanide Solutions. Hydrometallurgy, 82, 118–125.
- Davey, G., 2006. Fine Grinding Applications Using Metso Vertimill Grinding Mill and the Metso Stirred Media Detritor (SMD) in Gold Processing, 38th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa-Canada, 251-261.
- Davey, G., 2010. Ultrafine Grinding Applications Using Metso Stirred Mills in Precious Metal Processing, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevsehir, Bildiriler Kitabı: 79-84.
- De Andrade Lima, L.R.P. ve Bernardez, L.A.D., 2008. Characterization and Treatment of Artisanal Gold Mine Tailings, Journal of Hazardous Materials, 150, 747–753
- De Andrade Lima, L.R.P., 1995. Preliminary Evaluation of the Artisanal Mining Areas in the Itapicuru River Hydrographic Basin, in: F.L. Repetto, C.S. Karez (Eds.), *Geologic Aspects of the Environmental Protection*, vol. 2, UNESCO, Montevideo, Uruguay, pp. 121–123.
- Degens, E. T., 1965. Geochemistry of Sediments. Soil Science, 100, 3, 225.
- Degila, H. W., Azon, N. B. N., Adoukpe, J. G., Akowanou, A. V. O. ve Aïna, M. P., 2019. Mercure : Sources d'Emission, Toxicité, Contamination du Milieu Aquatique et Particularité du Benin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 13,7, 3429-3448.
- Dehaine, Q., Foucaud, Y., Kroll-Rabotin, JS, ve Filippov, LO., 2019. Experimental Investigation into the Kinetics of Falcon UF Concentration: Implications for Fluid Dynamic-Based Modelling. Separation and Purification Technology, 215, 590-601.
- Deng, Z., Oraby, E. A., ve Eksteen, J. J., 2020. Gold Recovery from Cyanide-Starved Glycine Solutions in the Presence of Cu Using a Molecularly Imprinted Resin (IXOS-AuC). Hydrometallurgy, 196, 105425.
- Deng, Z., Oraby, E.A. ve Eksteen, J.J., 2019. The Sulfide Precipitation behaviour of Cu and Au from Their Aqueous Alkaline Glycinate and Cyanide Complexes. Separ. Purif. Technol., 218, 181–190.

- Deschênes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M. ve Atkin, A., 2005. Investigation on the Cyanide Leaching Optimization for the Treatment of KCGM Gold Flotation Concentrate-phase1, Minerals Engineering, 18, 832-838.
- Diaz, X., Miller, J. D. ve Wan, R. Y., 1993. Selective Solvent Extraction of Gold from Mercury in Concentrated Alkaline Cyanide Solutions. In EPD Congress 1993, pp. 245-257.
- Dinu, C., Vasile, G. ve Cruceru, L., 2013. Advanced Analytical Methods for Mercury Determination in Slightly Contaminated Water Samples, Journal of Environmental Protection and Ecology, 14, 4, 1515–1524.
- Douay, F., Pelfrêne, A., Planque, J., Fourrier, H., Richard, A., Roussel, H. ve Girondelot, B., 2013. Assessment of Potential Health Risk for Inhabitants Living Near a Former Lead Smelter. Part 1: Metal Concentrations in Soils, Agricultural Crops, and Homegrown Vegetables. Environmental Monitoring and Assessment, 185, 3665-3680.
- Driscoll, C.T., Mason, R.P., Chan, H.M., Jacob, D.J. ve Pirrone, N., 2013. Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. Environ. Sci. Technol., 47(10), 4967-4983.
- Eksteen, J. J., Oraby, E. A., ve Nguyen, V., 2020. Leaching and Ion Exchange Based Recovery of Nickel and Cobalt from A Low Grade, Serpentine-Rich Sulfide Ore Using an Alkaline Glycine Lixiviant System. Minerals Engineering, 145, 106073.
- Eksteen, J., Oraby, E., ve Tanda, B., 2016. An Alkaline Glycine-Based Process for Copper Recovery and iron Rejection from Chalcopyrite. Proceedings of the IMPC.
- Eksteen, J.J. ve Oraby, E.A., 2015. The Leaching and Adsorption of Gold Using Low Concentration Amino Acids and Hydrogen Peroxide: Effect of Catalytic Ions, Sulphide Minerals and Amino Acid Type. Minerals Engineering, 70, 36-42.
- Eksteen, J.J. ve Oraby, E.A., 2016. A Process for Copper and/or Precious Metal Recovery. Patent No: US 20160194734, 07/07/2016.
- Eksteen, J.J., Oraby, E.A. ve Tanda, B.C., 2017. A Conceptual Process for Copper Extraction from Chalcopyrite in Alkaline Glycinate Solutions. Miner. Eng., 108, 53–66.
- Eksteen, J.J., Oraby, E.A., Tanda, B.C., Tauetsile, P.J., Bezuidenhout, G.A., Newton, T., Trask, F. ve Bryan, I., 2018. Towards Industrial Implementation of Glycine-based Leach and Adsorption Technologies for Gold-Copper Ores. Can. Metall. Q., 57, 4, 390–398.
- El-Bialy, M.Z. ve Omar, M., 2015. Spatial Association of Neoproterozoic Continental Arc Itype and Post-Collision A-Type Granitoids in the Arabian–Nubian Shield: The Wadi Al- Baroud Older and Younger Granites, North Eastern Desert, Egypt. J. Afr. Sci., 103, 1–29.

- Ellis, S., Mines, K. C. G. ve Kalgoorlie, W. A., 2003. Ultra Fine Grinding-a Practical Alternative to Oxidative Treatment of Refractory Gold Ores. In Eighth Mill Operators Conference (pp. 11-17). Townsville QLD, Australia.
- Elsamani, Y., Al-Muslem, A. ve El Tokhi, M., 2001. Geology and Geotectonic Classification of Pan-African Gold Mineralization in the Red Sea Hills, Sudan. Int. Geol. Rev., 43, 1117–1128.
- El-Sayed, S., Abdel-Khalek, N. A., El-Shatoury, E. H., Abdel-Motelib, A., Hassan, M. S., ve Abdel-Khalek, M. A., 2020. Mineralogical Study and Enhanced Gravity Separation of Gold-Bearing Mineral, South Eastern Desert, Egypt. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 56.
- EPA., 1994. Technical Resource Document Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals, Volume:2, Gold, U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste, 392.
- EPBC, 2010. Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Mercury - 5th draft, Technical Report 2010/5477.
- Ernawati, R., Idrus, A., Petrus, H.T.B.M., 2019. Study of the Optimization of Gold Ore Concentration Using Gravity Separator (shaking table): Case Study for LS Epithermal Gold Deposit in Artisanal Small scale Gold Mining (ASGM) Paningkaban, Banyumas, Central Java IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci., 212 012019
- Esdaile, L. J., ve Chalker, J. M., 2018. The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. Chemistry–A European Journal, 24(27), 6905-6916.
- Fatima, M.A., 2017. Sudan Minerals Potential and Investment Opportunities. The Republic of the Sudan Ministry of Minerals, Khartum Sudan 38 s.
- Fawzy, A., Ashour, S.S. ve Musleh, M.A., 2014. Base-Catalyzed Oxidation of L-Asparagine by Alkaline Permanganate and the Effect of Alkali-Metal Ion Catalysts: Kinetics and Mechanistic Approach. React. Kinet. Mech. Catal., 111, 443–460.
- Fisher, E., Mwaipopo, R., Mutagwaba, W., Nyange, D. ve Yaron, G., 2009. The Ladder that Sends us to Wealth: Artisanal Mining and Poverty Reduction in Tanzania. Resources Policy, 34-1/2: 32-38.
- Gabby, K. L., 2013. Selective Mercury Sequestration from a Silver/ Mercury Cyanide Solution, PhD Thesis, Michigan Technology University, Chemistry Division, 170.
- Gabby, K. L., Eisele, T. C., Bucknam, C. H., Hall, B. ve Milosavljevic, E., 2014. Simultaneous Mercury Capture and Silver Leaching Using Ag₂S-Bearing Ores and Residues. Minerals and Metallurgical Processing, 31, 4, 181–185.
- Garcia, D. ve Manuel, O.G., 1991. Process for Producing Potassium Manganate U.S. Patent No. 5,011,672.

- George, M.W., 2013. Gold, U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries s. 66–67.
- Georges, B., 2006. Analyse des Procédés de Séparation.
- Ghaffari, A., ve Farzanegan, A., 2017a. An Investigation on Laboratory Knelson Concentrator Separation Performance: Part 1: Retained Mass Modelling. Minerals Engineering, 112:57–67.
- Ghaffari, A., ve Farzanegan, A., 2017b. An Investigation on Laboratory Knelson Concentrator Separation Performance: Part 2: Two-component Feed Separation Modelling. Minerals Engineering 112:114–24.
- Ghazali, S., Farooqi, S.A.A., Shah, V.A., Teli, M.N. ve Dada, M.A., 2015. Gold Prospecting Using Remote Sensing; a Case Study of Sudan. Int. J. Eng. Res. Dev., 11 (9), 01–05.
- Gökelma, M., Birich, A., Stopic, S. ve Friedrich, B., 2016. A Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 4, 8-17.
- Grätz, T., 2003. Gold Mining and Risk Management: A Case Study from Northern Benin. Ethnos, 68(2), 192-208.
- Grätz, T., 2004. Gold Trading Networks and the Creation of Trust: A Case Study from Northern Benin' Africa, 74-2: 146-172.
- Green, B.R., KOTZE, M.H., ve Wyethe, J.P., 2002. Developments in Ion Exchange: the Mintek Perspective. JOM , 54, 37-43.
- Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the Elements. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Habashi, F., 1987. One Hundred Years of Cyanidation. Bulletin of the Canadian Institute of Mining & Metallurgy, 80 (905), 108–114.
- Halligudi, N., Desai, S., Mavalangi, S. ve Nandibewoor, S., 2000. Kinetics of the Oxidative Degradation of Rac-Serine by Aqueous Alkaline Permanganate, Monatsh Chem., 131, 321–332.
- Han, Y., Yi, X., Wang, R., Huang, J., Chen, M., Sun, Z., Sun, S. ve Shu, J., 2020. Copper Extraction from Waste Printed Circuit Boards by Glycine. Separ. Purif. Technol., 253, 117463.
- Harrington, C.F., Merson, S.A. ve D' Silva, T.M., 2004. Method to Reduce the Memory Effect of Mercury in the Analysis of Fish Tissue Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Analytica Chimica Acta, 505, 247–254.
- Hendzel, M.R., ve Jamieson, D.M. 1976. Determination of Mercury in Fish. Anal. Chem., 48, 6, 926–928.

- Hilson, G. ve Monhemius, A.J., 2006. Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future? J. Clean. Prod., 14, 1158–1167.
- Hilson, G. ve Potter, C., 2005. Structural Adjustment and Subsistence Industry: Artisanal Gold Mining in Ghana Development and Change, 36-1, 103-131.
- Hoenig, J.M. ve Heisey, D.M., 2001. The Abuse of Power: The Pervasive Fallacy of Power Calculations for Data Analysis. Journal of the American Statistical Association, 55, 19–24.
- Holmes, P., James, K. A. F. ve Levy, L. S., 2009. Is Low-Level Environmental Mercury Exposure of Concern to Human Health? Science of the Total Environment, 408, 2, 171–182.
- Hylander, L. D., Plath, D., Miranda, C. R., Lücke, S., Öhlander, J. ve Rivera, A., 2007. Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency. Clean, 35, 1, 52 – 61.
- IARC, 1993., Mercury and Mercury Compounds. In Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry. International Agency for Research on Cancer, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
- Ibrahim, M. S., 2015. Artisanal Mining in Sudan-Opportunities, Challenges and Impacts, UNCTAD 7th Africa OILGASMINE, Khartoum. 36 p.
- Insausti, M.J., Mata-perez, F. ve Alvarez-Macho, P., 1992. Permanganate Oxidation of Glycine: Influence of Amino Acid on Colloidal Manganese Dioxide. Int. J. Chem. Kinet., 24, 411–419.
- INSD, 2019. Enquête Régionale Intégrée sur l’Emploi et le Secteur Informel (ERI-ESI), Rapport Final. Institut National de la Statistique et de la Démographie. www.insd.bf.
- Jingrong, Z., Jianjun, L., Fan, Y., Jingwei, W. ve Fahua, Z., 1996. An Experimental Study on Gold Solubility in Amino Acid Solution and Its Geological Significance. Chinese Journal of Geochemistry, 15, 4, 296-302.
- Johnson, P.R., Andresen, A., Collins, A.S., Fowler, A.R., Fritz, H., Ghebreab, W., Kusky, T. ve Stern, R.J., 2011. Late Cryogenian-Ediacaran History of the Arabian-Nubian Shield. A Review of Depositional, Plutonic, Structural, and Tectonic Events in the Closing Stages of the Northern East African Orogen. J. Afr. Earth Sci., 61, 167–232.
- Jose, T.P., Nandibewoor, S.T. ve Tuwar, S.M., 2005. Mechanism of Oxidation of L-Histidine by Heptavalent Manganese in Alkaline Medium. E J. Chem., 2, 75–85.
- Kantarci, S., 2020. Yüzey Aktif Reaktiflerle Liç Çözeltilerinden Cıvanın Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon. 157
- Katwika, C. N., Kime, M.-B., Kalenga, P. N. M., Mbuya, B. I., ve Mwilen, T. R., 2019. Application of Knelson Concentrator for Beneficiation of Copper–Cobalt Ore Tailings. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40 (1):35–45.

- Kawahara, H., Nakamura, M., Ishizaki, N., Yamada, T., Kawamoto, T., Hikari, S., Sogawa, K. ve Maehara, S., 1979. Solubility of Metallic Mercury into the Solutions Containing Various Amino Acids. Journal of the Japan Society for Dental Apparatus and Materials, 20,137-141.
- Khanal, S.P., Kandel, Y.P. ve Adhikari, N.P., 2019. Transport Properties of Zwitterion Glycine, Diglycine, and Triglycine in Water. AIP Adv., 9, 065303.
- Khezri, M., Rezai, B., Akbar Abdollahzadeh, A., Molaeinasab, M., Wilson, B.P. ve Lundström, M., 2020. Glycine Leaching of Sarcheshmeh Chalcopyrite Concentrate at High Pulp Densities in a Stirred Tank Reactor. Miner. Eng., 157, 106555.
- Klein, B., Altun, N. E., Ghaffari, H., ve McLeavy, M., 2010. A Hybrid Flotation–Gravity Circuit for Improved Metal Recovery. Int. J. Miner. Process., 94, 3-4, 159-165.
- Klemn, D., Klemm, R. ve Murr, A., 2001. Gold of the Pharaohs – 6000 years of Gold Mining in Egypt and Nubia. J. Afr. Earth Sci., 33, 643–659.
- Korobushkina, E.D., Karavaiko, G.I. ve Korobushkin, I.M., 1983. Biochemistry of gold. Environ. Biogeochem., 35, 325–333.
- Kotze, M.H., Green, B.R.ve Steinbach, G., 1993. Progress in the Development of Theminox Gold Selective Strong-base Resin, Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovation, ed. J.B. Hiskey and J.W. Warren (Littleton,CO: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 395–406.
- Kozin, L. F., ve Hansen, S. C., 2013. Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact. Royal society of chemistry.
- Küçük, C., 2007. Siyanürle Liç Yöntemiyle Cevherden Altın Kazanımı, Çevresel Sorunlar ve Türkiye Örnekleri (Türkiye Açısından Altın Üretimi). Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği. İstanbul. 148 s.
- Kyle, J. H., Breuer, P. L., Bunney, K. G, ve Pleysier, R., 2012. Review of Trace Toxic Elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and Their Deportment in Gold Processing. Part II: Deportment in Gold Ore Processing by Cyanidation. Hydrometallurgy, Vol. 111-112, 10-21.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores. Miner. Eng., 7, 1213–1241.
- Laitos, J.G., 2012. The Current Status of Cyanide Regulations. Engineering and Mining Journal, 213, 34–40.
- Lazic, Z. R., 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering. 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim, 620 s.
- Lentz, C. ve Erlmann, V., 1989. A Working Class in Formation Economic Crisis and Strategies of Survival among Dagara Mine Workers in Ghana? Cahiers: 113: 69.111.

- Leonid, F. K., ve Hansen, S. C., 2013. Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact. Royal Society of Chemistry.
- Li, H., Oraby, E. ve Eksteen, J., 2020. Extraction of Copper and the Co-Leaching Behaviour of other Metals from Waste Printed Circuit Boards Using Alkaline Glycine Solutions. Resour. Conserv. Recycl., 154, 104624.
- Li, H., Oraby, E. ve Eksteen, J., 2021. Recovery of Copper and the Deposition of Other Base Metals from Alkaline Glycine Leachates Derived from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs). Hydrometallurgy, 199, 105540.
- Liu, G.Q. ve Yen, W.T., 1995. Effects of Sulphide Minerals and Dissolved Oxygen on the Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. Miner. Eng., 8, 111–123.
- Liu, P., He, K., Li, Y., Wu, Q., Yang, P. ve Wang, D., 2012. Exposure to Mercury Causes Formation of Male-Specific Structural Deficits by Inducing Oxidative Damage in Nematodes. Ecotoxicol. Environ. Saf., 79, 90-100.
- Loescher, B.R., ve Neary, B.P., 1981. The Determination of Mercury in Environmental Samples. Laboratory Services Branch, Ontario Ministry of Environment, Toronto, Ont.
- Lötter, N., 2006. Cyanide Volatilization from Gold Leaching Operations and Tailing Storage Facilities. In: Thesis to Obtain a Master's Degree in Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Built Environment and Information Technology. University of Pretoria, Republic of South Africa.
- Maranhão, T. de A., Silva, J. S. A., De Andrade, R. M., Bascuñan, V. L. A. F., De Oliveira, F. J. S. ve Curtius, A. J., 2013. Determination of As and Hg in Acetic Acid Extract by Vapor Generation Coupled to Atomic Spectrometry for Solid Waste Classification, Microchemical Journal, 106, 139–146.
- Marek, M., 1993. The Effect of the Electrode Potential on the Release of Mercury from Dental Amalgam. Journal of Dental Research, 72(9):1315-1319.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, SME, Colorado, 651 s.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. ve Morel, F. M. M., 1994. The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influences. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, 15, 3191-3198.
- Mason, R.P., Choi, A.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Soerensen, A.L. ve Sunderland, E.M., 2012. Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications. Environ. Res., 119, 101-107.
- Mathews, P. G., 2005. Design of Experiments with MINITAB, ASQ Quality Press, USA, 528 s.

- Matlock, M. M., Howerton, B.S. ve Robertson, J.D., 2002. Gold Ore Column Studies with a New Mercury Precipitant. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (21), 5278-5282.
- Matlock, M.M., Howerton, B.S., Van Aelstyn, M.A., Nordstrom, F. L. ve Atwood, D.A., 2002. Advanced Mercury Removal from Gold Leachate Solution Prior to Gold and Silver Extraction, Environmental Science Technology, 36, 1636–1639.
- Miettinen, V., Haapalainen, M., Ahtiainen, R. ve Karonen, J., 2013. Development of Gold Chloride Process. The Proceedings of ALTA, 187–202.
- Miller J.D., 1981. Solution Concentration and Purification. In: John K. T and John F. E (Ed.), Metallurgical Treatises. AIME, New York, N. Y., pp. 95-116.
- Miller, J.D., Alfamol, E., Misra, M. ve Lorengo, J., 1995. Mercury Control in the Cyanidation of Gold Ores. Proceedings of the Engineering Foundation: Technical Solutions for the Pollution Prevention in the Mining and Minerals Processing Industry, 151–164.
- Mishra, B.K., Rao, N.S., Rautray, S. ve Pattanayak, S., 2014. An Integrated Geoscientific Approach to Define Zones of Gold Mineralization-a Case Study in North Sudan. Open Journal of Geology, 4, 190–197.
- Montgomery, D. C., 2001. Design and Analysis of Experiments, 5th ed., Wiley, New York, USA.
- Morita, H., Tanaka, H. ve Shimomura, S., 1995. Review: Atomic Fluorescence Spectrometry of Mercury: Principles and Developments. Spectrochimica Acta, 50B, 69–84.
- MÜSİAD, 2017. Sudan Yatırım Fırsatları ve Projeleri, MÜSİAD Uluslararası İlişkiler ve Dış Ticaret Komisyonu, 115.
- Ní Chadhain, S.M., Schaefer, J.K., Crane, S., Zylstra, G.J. ve Barkay, T., 2006. Analysis of Mercuric Reductase (merA) Gene Diversity in an Anaerobic Mercury-Contaminated Sediment Enrichment. Environ. Microbiol., 8, 1746–1752.
- Nicol, M. J., 1980. Gold Bulletin, Vol. 13, s. 105-111.
- Nicol, M. J., 2018. A Comparative Assessment of the Application of Ammonium Chloride and Glycine as Lixiviants in the Heap Leaching of Chalcopyritic Ores. Hydrometallurgy, 175, 285-291.
- Nicol, M.J., Fleming, C.A. ve Paul, R.I., 1987. The Chemistry of the Extraction of Gold, Mintec, Chapter 15.
- Nowicka, A.M., Hasse, U., Hermes, M. ve Scholz, F., 2010. Hydroxyl Radicals Attack Metallic Gold. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 49, 1079–1081.
- O'Connor, G.M., Lepkova, K., Eksteen, J.J. ve Oraby, E.A., 2018. Electrochemical Behaviour of Copper in Alkaline Glycine Solutions. Hydrometallurgy, 181, 221–229.

- OECD, 1974. Mercury and the Environment: Studies of Mercury Use, Emission, Biological Impact and Control. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris 1974, s. 37.
- Oghabi, H., Haghshenas, D. F., ve Firoozi, S., 2020. Selective Separation of Cd from Spent Ni-Cd Battery Using Glycine as an Eco-Friendly Leachant and Its Recovery as CdS Nanoparticles. Separation and Purification Technology, 242, 116832.
- OME, 2006. The Determination of Mercury in Biomaterials by Cold Vapour Flameless Atomic Absorption Spectroscopy (CV-AAS). Ontario Ministry of Environment, Toronto, Ont.
- Onel, O., ve Tanriverdi, M., 2016. The Use of Falcon Concentrator to Determine the Gravity Recoverable Gold (GRG) Content in Gold Ores. Inżynieria Mineralna, 17(1), 189-194.
- Onour, I., 2018. The Cost of Mismanagement of Gold Production in Sudan, Munich Personal RePEc Archive, 83921, 10.
- Oraby, E. A., 2009. Gold Leaching in Thiosulfate Solutions and Its Environmental Effects Compared with Cyanide. Doktora Tezi, Curtin University of Technology, School of Engineering and Computing, Department of Civil Engineering, 239.
- Oraby, E. A., Eksteen, J. J., Karrech, A., ve Attar, M., 2019. Gold Extraction from Paleochannel Ores Using an Aerated Alkaline Glycine Lixiviant for Consideration in Heap and In-situ Leaching Applications. Minerals Engineering, 138, 112-118.
- Oraby, E. A., Eksteen, J.J. ve O'Connor, G.M., 2020. Gold Leaching from Oxide Ores in Alkaline Glycine Solutions in the Presence of Permanganate. Hydrometallurgy, 198, 105527.
- Oraby, E. A., ve Eksteen, J. J., 2016. Gold Dissolution and Copper Suppression during leaching of copper-gold gravity concentrates in caustic soda-low Free Cyanide Solutions. Minerals engineering, 87, 10-17.
- Oraby, E.A. ve Eksteen, J.J., 2014. The Selective Leaching of Copper from a Gold-Copper Concentrate in Glycine Solutions. Hydrometallurgy, 150, 14-19.
- Oraby, E.A. ve Eksteen, J.J., 2015a. The Leaching of Gold, Silver and Their Alloys in Alkaline Glycine-Peroxide Solutions and Their Adsorption on Carbon. Hydrometallurgy, 152, 199-203.
- Oraby, E.A. ve Eksteen, J.J., 2015b. Gold Leaching in Cyanide-Starved Copper Solutions in the Presence of Glycine. Hydrometallurgy, 156, 81-88.
- Oraby, E.A., Eksteen, J.J. ve Tanda, B.C., 2017. Gold and Copper Leaching from Gold-Copper Ores and Concentrates Using a Synergistic Lixiviant Mixture of Glycine and Cyanide. Hydrometallurgy, 169, 339-345.

- Osman, A.F. ve El Kalioubi, B.A., 2014. Neoproterozoic Post-Collisional Granitoid in the Central Desert of Egypt: Petrological and Geochemical Constraints. J. Afr. Earth Sci., 99, 39–50.
- Özdil, H. E., 2012. Cıva Önzenginleştirilmesinde Schiff Bazı Kullanılması ve Cıvanın AAS Soğuk Buhar Tekniği ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 66.
- Pérez-Benito, J.F., Rodriguez, R.M., De Andrés, G., Brillas, E. ve Garrido, J.A., 2012. Kinetics and Mechanisms of the Permanganate Oxidation of L-Valine in Neutral Aqueous Solutions, Int. J. Chem. Kinet., 21, 71–81.
- Pankow, J.E., 1991. Aquatic Chemistry Concepts. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA.
- Park, J.D., ve Zheng, W., 2012. Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. J Prev Med Public Health., 45, 6, 344-52.
- Peng, Y., Deng, A., Gong, X., Li, X. ve Zhang, Y., 2017. Coupling Process Study of Lipid Production and Mercury Bioremediation by Biomimetic Mineralized Microalgae, Bioresour, Technol., 243, 628–633.
- Popoff, S., 1919. The Course of the Reaction between Manganese Dioxide, Potassium Hydroxide and Oxygen and the Manufacture of Potassium Manganate. J. Ind. Eng. Chem., 11 (4).
- Power, G.P. ve Ritchie, M.I., 1975. Metal Displacement Reactions II. Plenum Press, London, s. 199–250.
- Pramudya, I., 2015. Investigation of Mercury Reduction in Gold Stripping Process at Elevated Temperature. Thesis of Master of Science in Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno.
- Price, W.J., 1979. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. Heyden & Son, London, UK. 392 pp.
- PSA, 2017. Estimation of Production, Tons Mined and Tailing Generated by the Small-Scale Gold Mining Activities, Authority, Philippine Statistics.
- Queiroz, A.F. de S., Argôlo, J.L., Barbosa, R.M., Carvalho, I.G., Nano, R.M.W., Ramos, A.J.A., Villas Boas, R.C., de Oliveira, O.M.C., dos Santos, J.B., Mascarenhas, L.S., ve Fahel Filho, E., 1998. Geoenvironmental Diagnoses of the Itapicuru River (BA) Hydrographic Basin: Subsidies for an Adequate Environmental Management, Revista da Escola de Minas de Ouro Preto, 51 (4) 51–54.
- Rajae, M., Obiri, S., Green, A., Long, R., Cobbina, S. J., Narte, V., Buck, D., Antwi, E. ve Basu, N., 2015. Integrated Assessment of Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ghana—Part 2: Natural Sciences Review, Int. J. Environ. Res. Public Health, 12, 8971-9011.

- Raju, A., Singh, A., Srivastava, N., Singh, S., Jigyasu, D.K. ve Singh, M., 2019. Mapping Human Health Risk by Geostatistical Method: A Case Study of Mercury in Drinking Groundwater Resource of the Central Ganga Alluvial Plain, Northern India. Environ. Monit. Assess., 191, 298.
- Ren, X., Li, Q., Zhang, Y. ve Liu, D., 1994, A New Centrifugal Separator for Recovering Minerals from Fine and Ultrafine Sizes, *Innovations in Minerals Processing*, Sudbury, 349-355.
- Robinson, J.W., 1996. Atomic Absorption Spectroscopy. Marcel Dekker Inc., New York. 204p.
- Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., Chanel, S., ve Lapique, F., 2000. Recovery of Zinc and Nickel from Electrogalvanisation Sludges Using Glycine Solutions. Electrochimica acta, 46, 2-3, 279-287.
- Ross, J. R., Salisbury, H. B., ve Potter, G. M., 1973. Pressure Stripping from Activated Carbon. AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois.
- Rudnick, R. L. ve Fountain, D.M., 1995. Nature and Composition of Continental Crust: A Lower Crustal Perspective. Reviews of Geophysics, 33, 3. 267-309.
- Sandberg, R. G., Simpson, W. W. ve Staker, W. L., 1984. Calcium Sulfide Precipitation of Mercury During Cyanide Leaching of Gold Ores. Bureau of Mines Report of Investigations, 13.
- Sasmaz, A., 2020. The Atbara Porphyry Gold–Copper Systems in the Red Sea Hills, Neoproterozoic Arabian–Nubian Shield, NE Sudan. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 106539.
- Saxby J. D., 1973. Diagenesis of Metal-Organic Complexes in Sediments: Formation of Metal Sulphides from Cystine Complexes, Chem. Geol., 12, 241-248.
- Sayın, A.E., 2010. Altın Konsantresinden Doğrudan Liç İle Altın Eldesi. Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir. S:188.
- Sayiner, G., Erdogan, T., Dizvay, I., Aruer, A., Köksal, E. ve Umurhan, S., 2010. Assessment of Ultrafine Grinding on Kaytaz Gold Project, Proceedings of The XII International Mineral Processing Symposium, Ekim, Nevsehir, Bildiriler Kitabı: 709-719.
- Scheuhammer, A., ve Bond, D., 1991. Factors Affecting the Determination of Total Mercury in Biological Samples by Continuous-Flow Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry. Biol. Trace Elem. Res., 31(2), 119–129.
- Seccatore, J., Veiga, M., Origliasso, C., Marin, T. ve De Tomi, G., 2014. An Estimation of the Artisanal Small-Scale Production of Gold in the World. Sci. Total Environ., 496, 662–667.
- Seltman, H.J., 2018. Experimental Design and Analysis. <http://www.stat.cmu.edu/~hseltman/309/Book/Book.pdf>. 01 Kasım 2019.

- Sharpe, A.G., 1976. The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, Academic Press, London, s. 265–285.
- Shaw, S. A., Al, T. A. ve MacQuarrie, K. T., 2006. Applied Geochemistry, Vol. 21, 986–1998.
- Shin, D., Ahn, J. ve Lee, J., 2019. Kinetic Study of Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrate in Alkaline Glycine Solution. Hydrometallurgy, 183, 71–78.
- Slavin, M., 1978. Atomic Absorption Spectroscopy, 2nd ed. Wiley, New York. 193 p.
- Smith, E., 1986. Metallurgy and Mineral Processing Plant at St. Joe's El Indio Mine in Chile. Minerals Engineering, October, 26–29.
- Sørensen, S. P. L., 1908. Enzyme studies. Biochem. Z., 7, 45–48.
- Sousa, R.N. ve Veiga, M.M., 2009. Using Performance Indicators to Evaluate an Environmental Education Program in Artisanal Gold Mining Communities in the Brazilian Amazon. Ambio, 38, 40e46.
- Staker, W. L., Simpson, W. W. ve Sandberg, R. G., 1984. Mercury Removal from Gold Cyanide Leach Solution. Minerals and Metallurgical Processing, 56–61.
- Stewart, R. ve Wiberg, K.B., 1965. Oxidation in Organic Chemistry, Part A, 1965. Academic Press, New York. Ch.1.
- Suess, H.U., Nimmerfroh, N.F. ve Kronis, J.D., 1997. The Naked Truth on Hot Peroxide Bleaching. 83rd CPPA Annual Meeting, Proc. Montreal, Canada, pp. 129–136.
- Swain v.d., Swain, E.B., Jakus, P.M., Rice, G., Lupi, F., Maxon, P.A., Pacyna, J.M., Penn, A., Spiegel, S.J. ve Veiga M., 2007. Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution, Royal Swedish Academy of Sciences, 36, 1.
- Takahashi, Y., Hasegawa, J. ve Kameyama, Y., 1989. Dissolution of Metallic Mercury in Artificial Saliva and Eleven Other Solutions. Dental Materials, 5, 256–259.
- Tanda, B., Oraby, E. ve Eksteen, J., 2017a. Recovery of Copper from Alkaline Glycine Leach Solution Using Solvent Extraction. Sep. Purif. Technol., 187, 389–396.
- Tanda, B.C., 2017. Glycine as a Lixiviant for The Leaching of Low-Grade Copper-Gold Ores. Doctorate Thesis. Curtin University, Western Australian School of Mines, Australia.
- Tanda, B.C., Eksteen, J.J. ve Oraby, E.A., 2017b. An Investigation into the Leaching Behaviour of Copper Oxide Minerals in Aqueous Alkaline Glycine Solutions. Hydrometallurgy, 167, 153–162.
- Tanda, B.C., Eksteen, J.J., Oraby, E.A. ve O'Connor, G.M., 2019. The Kinetics of Chalcopyrite Leaching in Alkaline Glycine/Glycinate Solutions. Minerals Engineering, 135, 118–128.

- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., ve Eksteen, J. J., 2018a. Adsorption Behaviour of Copper and Gold Glycinates in Alkaline Media onto Activated Carbon. Part 1: Isotherms. Hydrometallurgy, 178, 202-208.
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., ve Eksteen, J. J., 2019a. Activated Carbon Adsorption of Gold from Cyanide-Starved Glycine Solutions Containing Copper. Part 1: Isotherms. Separation and Purification Technology, 211, 594-601.
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., ve Eksteen, J. J., 2019b. Activated Carbon Adsorption of Gold from Cyanide-Starved Glycine Solutions Containing Copper. Part 2: Kinetics. Separation and Purification Technology, 211, 290-297.
- Tauetsile, P.J., Oraby, E.A. ve Eksteen, J.J., 2018b. Adsorption Behaviour of Copper and Gold Glycinates in Alkaline Media onto Activated Carbon. Part 2: Kinetics. Hydrometallurgy, 178, 195–201.
- Tavares, D.S., Lopes, C.B., Daniel-da-Silva, A.L., Vale, C., Trindade, T ve Pereira, M.E., 2016. Mercury in River, Estuarine and Seawaters—is It Possible to Decrease Realist Environmental Concentrations in Order to Achieve Environmental Quality Standards? Water Res., 106, 439–449.
- Trasande, L., Landrigan, P. J. ve Schechter, C., 2005. Public Health and Economic Consequences of Methyl Mercury Toxicity to the Developing Brain, Environmental Health Perspectives, 113, 5, 590–596.
- U.S. Geological Survey. 2020. Mineral Commodity Summaries: Gold. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/gold-statistics-and-information>. 01 Ocak 2023.
- UNEP, 2011. Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of Elemental Mercury and Wastes Containing or Contaminated with Mercury (Revised), Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal Tenth Meeting, Cartagena, Colombia, 17–21 October, Proceeding Book: 1–65.
- UNEP, 2012. A practical Guide: Reducing Mercury Use in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. Geneva: United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2013a. Global Inventory of Mercury-Cell Chlor-Alkali Facilities: <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/PrioritiesforAction/ChloralkaliSector/Reports>.
- UNEP, 2013b. Mercury: Time to Act. UNEP Division of Technology, Industry and Economics Chemicals Branch International Environment House 1. United Nation Environment Programme, Geneva, Switzerland.
- UNEP, 2018. A New Shine to Gold: Reducing Health Hazards of Artisanal and Small-Scale Gold Mining. United Nations Environment Programme.
- Ure, A.M., 1975. The Determination of Mercury by Non-Flame Atomic Absorption and Fluorescence Spectrometry: A review. Analytical Chimica Acta, 76, 1–26.

- URL-1, <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-or-magie-alchimistes-686/page/2>. 11 Ocak 2007.
- URL-10, <https://onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/minamata-sozlesmesi-i-5179>. 24 Eylül 2014.
- URL-2, <https://www.gold.fr/news/2012/07/27/lor-et-la-medecine>. 27 Temmuz 2012.
- URL-3, http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_%28element%29. 12 Ağustos 2020
- URL-4, <https://educalingo.com/fr/dic-pt/cinabre>. 10 Aralık 2014.
- URL-5, <https://www.grida.no/resources/7784>. 2019.
- URL-6, <https://louernos-nature.fr/mercure-environnement-pollution/>. 27 Ağustos 2020
- URL-7, <https://www.cmaj.ca/content/168/2/201>. 21 Ocak 2003.
- URL-8, https://goldsudan.files.wordpress.com/2015/03/mineral_en.pdf. 21 Aralık 2021
- URL-9, <https://www.theguardian.com/global-development/2020/feb/10/militia-strike-gold-to-cast-a-shadow-over-sudans-hopes-of-prosperity>. 10 février. 2020 07h00 GMT
- USEPA, 2001a. Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectroscopy. EPA-821-R-01-010. Office of Science and Technology, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USGS NFM., 2005. Reduction-6.5 Oxidation Potential (electrode method). US Geological Survey TWRI Book, 9.
- Valenzuela, A., ve Fytas, K. 2002. Mercury Management in Small-Scale Mining. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 16, 2–23.
- Van Loon, J.C. ve Barefoot, R.R., 1989. Analytical Methods for Geochemical Exploration, Academic Press, Toronto, Kanada.
- Varma, A., 1988. Handbook of Atomic Absorption Analysis, CRC Press, Vol. 2, Naval Air Development Center, Pennsylvania, ABD.
- Veiga, M.M. ve Hinton, J.J., 2002. Abandoned Artisanal Gold Mines in the Brazilian Amazon: A Legacy of Mercury Pollution. *Nat. Resour. Forum* 26, 15-26.
- Veiga, M.M. ve Meech, J.A., 1995. Gold Mining Activity in the Amazon: Clean-up Techniques and Remedial Procedures for Mercury Pollution, *Ambio*, 24 (6) 371–375.
- Velasquez-Lopez, C. P., Veiga, M. M., Klein, B., Shandro, J. A. ve Hall, K. 2011. Cyanidation of Mercury Rich Tailings in Artisanal and Small-Scale Gold Mining Identifying. *Journal of Cleaner Production*, 19, 1125–1133.
- Vwakyankazi, M., 1992. Creuseurs d’Or et Crise Socio-Economique au Nord-Kivu en République du Zaïre Africa (Rome) 47-3, 375-391.

- Wang, J., Bian, C., Tong, J., Sun, J. ve Xia, S., 2012. Détection Simultanée de Cuivre, Plomb et Zinc sur Film d'Etain/Nanoparticules d'Or/Microélectrode d'Or par Voltampérométrie à Onde Carrée. Électroanalyse, 24 (8), 1783-1790.
- Wang, Q., Kim, D. D., Dionysiou, D., Sorial, G. A. ve Timberlake, D., 2004. Sources and Remediation for Mercury Contamination in Aquatic System — A Literature Review, Environmental Pollution, 131, 323-336,
- Wang, X., Qin, W., Jiao, F., Yang, Cui, Y., Li, W., Zhang, Z. ve Song, H., 2019. Mineralogy and Pretreatment of a Refractory Gold Deposit in Zambia, Minerals, 9, 406.
- Who, 2017a. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. World Health Organization, Geneva.
- Who, 2017b. Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. (UNICEF), United Nations Children's Fund.
- Wilbur, S., 1999. Direct Analysis of Mercury Using ICP-MS. HP ICP-MS Newsletter 2, 7.
- Wilkinson, M.C., 1972. The Surface Properties of Mercury. Chem. Rev., 72, 575–625.
- World Gold Council, 2020. Gold Demand Trends: Full year and Q4 2019. <https://www.gold.org/goldhub/research/gold-demand-trends/gold-demandtrends-full-year-2019>. 01 Ocak 2023.
- Wu, S., Zhao, Y., Feng, X. ve Wittmeier, A., 1996. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Total Metal Determination in Silicon Containing Solid Samples Using the Microwave-assisted Nitric Acid–Hydrofluoric Acid–Hydrogen Peroxide–Boric Acid Digestion System. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 11, 287–296.
- Yazıcı, E.Y., ve Deveci, H., 2015. Cupric Chloride Leaching (HCl-CuCl₂-NaCl) of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs). International Journal of Mineral Processing, 134, 89–96.
- Yoğurtcuoğlu, E. ve Alp, I., 2018. Gossan Yapılı Cevherlerde Au/Ag Kazanımı üzerine Siyanürleme Parametrelerinin Etkisi. ÖHÜ Müh. Bilim. Derg., 7, 3, 1203-1208.
- Yoğurtcuoğlu, E., 2017. Oksitlenmiş Refrakter Au/Ag Cevherlerinin Siyanürlenmesinde Öğütme ve Alkali İşlemin Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 238.
- Zadra, J.B., Engle, A.L., ve Heinen, H.S., 1952. Process for Recovering Gold and Silver from Activated Carbon by Leaching and Electrolysis, U.S. Bureau of Mines, RI 4843.
- Zagury, G. J., Oudjehani, K. ve Deschenes, L., 2004. Characterization and Availability of Cyanide in Solid Mine Tailings from Gold Extraction Plant. Science of the Total Environment, 320, 211-224.

- Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K. ve Khan, R. H., 2005. Low Dose Mercury Toxicity and Human Health, Environmental Toxicology and Pharmacology, 20, 2, 351–360.
- Zeinelabdein, K.A.E. ve Albiely, A.I., 2008. Ratio Image Processing Techniques: A Prospecting Tool for Mineral Depoits, Red Sea Hills, NE Sudan. In: The International Archives of the Photogrammetry. Remote Sensing and Spatial Information Sciences XXXVII Part B8. Beijing.
- Zhang, W. B., Yang, X. A., Ma, Y. Y., Zhu, H. X. ve Wang, S. B., 2011. Continuous Flow Electrolytic Cold Vapor Generation Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Hg in Water Samples, Microchemical Journal, 97, 2, 201–206.
- Zhou, J.Y. ve Cabri, L.J., 2004. Gold Process Mineralogy: Objectives, Techniques, and Applications, JOM, 56,7, 49-52.



ÖZGEÇMİŞ

Abdou Azizi YOUPOUNGAM, ilköğrenimini NJIMOM'da ve orta ve lise öğrenimini Foumban'da tamamladı. Lisans eğitimine 2006 yılında Ngaoundéré Üniversitesi Fen Fakültesi Yer Bilimleri Bölümü'nde başladı ve 2009 yılında Yer Bilimleri Mezun oldu. Aynı yıl Yerbilimleri ve Çevre Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Harita, Jeokimya ve Metalojeni seçti ve yüksek lisans tezi olarak "Ngao Mboulama (Adamaoua, Kamerun) Hiperalkalin Masiflerinin petrolojik incelemesi" üzerinde çalıştı. 2012 yılında Yüksek Lisans Diploması aldı. Doktora eğitimine 2012 yılında Ngaoundéré Üniversitesi'nde başladı ve 2013-2016 yılları arasında Ngaoundéré Üniversitesi Jeoloji ve Madencilik Okulu'nda ATER (Attaché des Research and Teaching) olarak çalıştı. 2017 yılında doktora eğitimini Türkiye'de Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde (KTÜ) yapmak üzere burs kazandı. İlk olarak 2018 yılında Türkçe hazırlık okumuş ve 2019 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başlamıştır. Doktora çalışması halen devam etmektedir ve "Amalgamlama atıklarından cıva uzaklaştırma ve altın kazanım yöntemlerinin araştırılması"üzerine çalışmaktadır. Aynı zamanda KTÜ Teknokent bünyesinde faaliyet gösteren bir Ar-Ge Şirketi olan ERGOLD INNOVATION şirketinde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.