

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN TANIMLAYICI LİÇ TEKNİĞİ İLE
BİYOOKSİDASYONA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yücel ÖZSOY

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN TANIMLAYICI LİÇ TEKNİĞİ İLE
BİYOOKSİDASYONA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yücel ÖZSOY
(505111112)**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Birgül BENLİ

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505111112 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Yücel ÖZSOY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN TANIMLAYICI LİÇ TEKNİĞİ İLE BİYOOKSİDASYONA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Birgül BENLİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. A. Ekrem YÜCE
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **23 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın başlangıcından tamamlanması aşamasına kadar danışmanım Sayın Doç. Dr. Birgül BENLİ'ye ve bu çalışmayı yapmama olanak sağlayan, çalışmam boyunca değerli fikirleri ile katkıda bulunan Prof. Dr. Güven ÖNAL ve Maden Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Fatma Arslan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK'a ayrıca teşekkür ederim. Tez aşamasında karşılaştığım teknik sorunlarda bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen Newmont Gold Mining Corp.'dan Şevket ACAR ve Frank F. Roberto'ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca destek ve katkılarından dolayı Ar. Gör. Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ, Ar. Gör. Ünzile YENİAL, Ar. Gör. Ş. Beste Aydın'a ve mineral mikroskobisi konusunda engin tecrübe ve bilgilerini esirgemeyen İTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümünden Doç. Dr. Emin ÇİFTÇİ'ye ve laboratuvarında çalışma ve öğrenme imkanı sağlayan İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Mahmut Altınbaş ve biyolog Sibel ÇETİNEL'e teşekkürlerimi sunarım. Mikroorganizmaların biyolojisi ve özellikle sayımı konusunda benden yardımını esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi'nden Ar. Gör. Doğanhan Kadir ER'e ve çalışmam boyunca değerli fikirleri ve yardımlarıyla beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım; Neslihan ATLIAKIN, Ufuk AYKAÇ ve Behzad Vaziri HASSAS'a teşekkür ederim.

Ocak 2015

Yücel ÖZSOY
(Biyolog)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Altın Kimyası ve Fiziksel Özellikleri.....	5
2.2 Altın Yatakları ve Jeolojisi.....	6
2.2.1 Altın içeren masif sülfid yatakları	7
2.2.2 Epitermal altın yatakları	7
2.2.3. Altın içeren porfiri bakır yatakları	8
2.2.4. Altın içeren skarnlar	8
2.2.5. Altın içeren listvenitler	8
2.2.6. Plaser yatakları.....	9
2.3 Altın Mineralojisi	9
2.4 Altın Çözündürülmesi.....	13
2.4.1 Siyanür liçi	14
2.4.2 Tiyosülfat liçi	15
2.4.3 Tiyoüre liçi	17
2.4.4 Tiyosiyanat liçi	18
2.4.5 Diğer çözücüler.....	18
2.5 Altın Cevherleri İçin Tanımlayıcı Liç Tekniği	19
2.6 Refrakter Altın Cevherlerinde Siyanür Liçi Öncesi Oksidatif Ön-İşlemler.....	24
2.6.1 Kavurma.....	24
2.6.2 Klorinasyon.....	25
2.6.3 Basınç oksidasyonu.....	26
2.6.4 Biyooksidasyon.....	26
2.6.4.1 Asidofilik mikroorganizmalar.....	27
2.6.4.2 Biyolojik olarak metal çözündürme reaksiyonları.....	32
2.6.4.3 Endüstriyel biyoprosesler.....	39
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	43
3.1 Malzeme	43
3.1.1 Boyut dağılımları	43
3.1.2 Numunelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri.....	45
3.2 Yöntem	53
3.3 Bakteri Kültürleri	56
3.3 Tanımlayıcı Liç Deney Yöntemi.....	58
3.3 Biyooksidasyon Deney Yöntemi.....	60

3.3 Deneylerde Yapılan Analizler	61
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
4.1 Doğrudan Siyanür Liçi Deneyleri	67
4.2 Tanımlayıcı Liç Deneyleri.....	67
4.3 Biyooksidasyon Deneyleri.....	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

ATP	: Adenozin Trifosfat
BIOX	: Tank biyooksidasyon prosesi
BIOPRO	: NewMont iri boyutlu biyoyığın liçi prosesi
d₈₀	: Cevherin %80'inin geçtiği tane boyutu
IEA	: International Energy Agency
E°	: Standart indirgenme potansiyeli
E	: Redoks potansiyeli
GEOCOAT	: Yığın liçi biyooksidasyon prosesi
K	: Kimyasal denge sabiti
MKM	: Karışık bakteri kültürü
ORP	: Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli
ppm	: Milyonda bir
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
XRF	: X-ışınları Floresans Spektrometresi
İL	: İliç Altın Cevheri
KD	: Kışladağ Altın Cevheri
CAR	: Carlin Altın Cevheri

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Altının kimyasal ve fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2	: Elementlerin mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılması	10
Çizelge 2.3	: Altın mineralojisi.....	10
Çizelge 2.4	: Altın mineralojisi (devam)	11
Çizelge 2.5	: Çeşitli halojenlerin liç koşulları, çalışma pH aralıkları ve oluşturdıkları altın kompleksleri.....	19
Çizelge 2.6	: Tanımlayıcı liçte kullanılan çözücüler ve çözdükleri mineral tipleri.	21
Çizelge 2.7	: Kaletaş altın cevherinin kimyasal ve mineralojik özellikleri	22
Çizelge 2.8	: Kaletaş cevherine uygulanan tanımlayıcı liç basamakları	22
Çizelge 2.9	: Akoluk altın cevherinin kimyasal ve mineralojik özellikleri	23
Çizelge 2.10	: Akoluk cevherinde uygulanan tanımlayıcı liç basamakları	23
Çizelge 3.1	: İliç (IL) numunesine ait boyut dağılımı.	43
Çizelge 3.2	: Kışladağ (KD) numunesine ait boyut dağılımı.	44
Çizelge 3.3	: Carlin (CAR) numunesine ait boyut dağılımı.	44
Çizelge 3.4	: Numunelerin kimyasal analizler sonuçları.	45
Çizelge 3.5	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki pirit tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	47
Çizelge 3.6	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki kalkopirit tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	48
Çizelge 3.7	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı arsenopirit tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi	49
Çizelge 3.8	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki orpiment tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	50
Çizelge 3.9	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı gümüş tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	50
Çizelge 3.10	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kromit ile bağlı gümüş tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	51
Çizelge 3.11	: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi.	51
Çizelge 3.12	: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve sfalerit tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi.....	52
Çizelge 3.13	: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde gümüş tanelerinin EDS yarı kantitatif analizi.	53
Çizelge 3.14	: Asidofilik kültürlerde kullanılan besiyeri.	56
Çizelge 3.15	: MKM karışık kültürü için kullanılan besiyeri.....	56
Çizelge 3.16	: Mikrobiyolojide kullanılan Gram boyama prosedürleri.....	64
Çizelge 4.1	: İliç ve Kışladağ cevherlerinin tanımlama liçi ara basamaklarındaki kimyasal analizleri.....	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Yerkabuğu derinliklerinde altın oluşumu ve dağılımlarının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2	: Türkiye’ de bulunan altın-gümüş yatakları ve potansiyel sahaları	7
Şekil 2.3	: Altın çözündürülmesinde kullanılan çözücüler ve çalışma aralıklarının etkili olduğu redoks potansiyeli ve asitlik derecesi üzerinden karşılaştırılması.....	13
Şekil 2.4	: Altın çözünmesi.....	14
Şekil 2.5	: Cu(II) katalizörlü amonyaklı tiyosülfat liçinde altın çözündürülmesi ...	16
Şekil 2.6	: Tanımlama liçi metodolojisi.....	20
Şekil 2.7	: Madencilik sektöründe biyolojik uygulamaların temelini oluşturan biyolojik ilişkiler	27
Şekil 2.8	: Cevher Hazırlama sektöründe kullanılan asidofilik mikroorganizmaları	29
Şekil 2.9	: Metal sülfidlerin çözünme reaksiyonları.....	33
Şekil 2.10	: <i>At. ferrooxidans</i> türü bakterilerde Fe(II) oksidasyonunun modeli.....	34
Şekil 2.11	: <i>At. ferrooxidans</i> türü bakterilerde S oksidasyonunun modeli	35
Şekil 2.12	: BIOX prosesi akım şeması	39
Şekil 2.13	: BIOPRO prosesi akım şeması	40
Şekil 2.14	: GEOCOAT prosesi akım şeması.....	41
Şekil 2.15	: GEOCOAT prosesisinin kullanıldığı Agnes altın madeni yığın liçi sahası	41
Şekil 2.16	: GEOCOAT prosesisinde destek taşlarının tromel elek ile yıkanıp ayrılması	42
Şekil 3.1	: İliç, Kışladağ ve Carlin Cevherlerinin tane boyut dağılımı.....	44
Şekil 3.2	: İliç (IL) numunesinin XRD difraksiyonu	46
Şekil 3.3	: Kışladağ (KD) numunesinin XRD difraksiyonu	46
Şekil 3.4	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde pirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	47
Şekil 3.5	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde kalkopirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	48
Şekil 3.6	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı arsenopirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	49
Şekil 3.7	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde orpiment tanelerinin X-ışını elementel haritaları	49
Şekil 3.8	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları	50
Şekil 3.9	: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kromit ile bağlı gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları	50
Şekil 3.10	: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	51

Şekil 3.11 : Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve sfalerit tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	52
Şekil 3.12 : Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları.....	52
Şekil 3.13 : IL ve KD numunelerinde altın, kuvars ve sülfürlü mineraller.	53
Şekil 3.14 : Bilezikli öğütücü	54
Şekil 3.15 : Tane boyutu ölçüm cihazı	54
Şekil 3.16 : Otoklav	55
Şekil 3.17 : Çalkalamalı su banyosu.....	55
Şekil 3.18 : <i>At. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i>	57
Şekil 3.19 : <i>At. thiooxidans</i>	57
Şekil 3.20 : Siyanür liçi deney seti.....	58
Şekil 3.21 : Tanımlayıcı deneylerinde uygulanan parametreler.....	59
Şekil 3.22 : Biyooksidasyon deney seti.....	60
Şekil 3.23 : Bakteri sayımında kullanılan ışık mikroskobu.....	62
Şekil 3.24 : Gram boyama prosedürü.....	63
Şekil 4.1 : Kışladağ, İliç ve Carlin cevherlerinde siyanür liçi sonrası altın verimleri ve siyanür tüketimlerinin karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.2 : Tanımlayıcı liç ve ara kademe siyanür liçi deneylerinin koşulları ve sonuçları.....	68
Şekil 4.3 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Altın çözünme verimi.....	70
Şekil 4.4 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Gümüş çözünme verimi.....	71
Şekil 4.5 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Bakır çözünme verimi.....	71
Şekil 4.6 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Demir çözünme verimi.....	72
Şekil 4.7 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Sülfür çözünme verimi.....	72
Şekil 4.8 : İliç ve Kışladağ numuneleri için Arsenik çözünme verimi	73
Şekil 4.9 : İliç ve Kışladağ altın cevherinin tanımlayıcı liç deney kademeleri ve Au verimlerinin dağılımı.....	73
Şekil 4.10 : MKM karışık kültürü.....	74
Şekil 4.11 : MKM karışık kültürü x1000 mikroskop görüntüsü.....	75
Şekil 4.12: IL, CAR ve KD cevherlerinde biyooksidasyon sırasında Fe çözünme verimleri.....	76
Şekil 4.13: IL, CAR ve KD cevherlerinde biyooksidasyon sırasındaki pH değişimleri.....	77
Şekil 4.14: IL, CAR ve KD cevherlerinde direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür altın çözündürme verimlerinin karşılaştırılması.....	77
Şekil 4.15: IL, CAR ve KD cevherlerinde direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür liçi deneylerinde siyanür tüketimlerinin karşılaştırılması.....	78

REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN TANIMLAYICI LİÇ TEKNİĞİ İLE BİYOOKSİDASYONA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Hidrometalurjik proseslerin birçoğu heterojen reaksiyonlardan ibarettir. Bu reaksiyonların hızı öncelikle liç sisteminin hidrodinamiğine (karıştırma ve difüzyon gibi) ve sistemde mevcut bileşenlerin kimyasal etkileşimlerine bağlı olduğundan, cevher içinde olabilecek farklı mineral yapılarının proses verimlerine olan etkileri oldukça fazladır. Bundan dolayı, özellikle altın liçi söz konusu olduğunda, uygulanacak proses seçiminde mineralojik analiz büyük bir önem taşımaktadır.

Tanımlayıcı liç tekniği (Diagnostic Leaching Techque), Anglo American Research Laboratories (AARL) tarafından altın cevherlerinin mineralojik özelliklerinin saptanması için geliştirilmiş, seri olarak gerçekleştirilen birbirinden daha güçlü asitlerin kullanıldığı ve her asit liçi sonunda ara siyanür liçi deneylerinin yapıldığı basit, ucuz ve kullanışlı bir metottur, fakat bir o kadar da zaman ve zahmet alan bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında, İliç ve Kışladağ yarı-refrakter cevherlerine biyooksidasyona uyumluluklarının araştırılması için tanımlayıcı liç tekniği uygulanmıştır. Cevherlerin kimyasal analizi sonucu İliç cevherinin 6,07 ppm Au, 2,1 ppm Ag, % 4,34 Fe, % 4,5 S ve 3200 ppm As içerdiği, Kışladağ cevherinin ise 1,07 ppm Au, 2,6 ppm Ag, % 3,81 Fe, % 3,47 S ve 255 ppm As içerdiği belirlenmiştir. Cevherlerin tanımlayıcı liç tekniği ile refrakter özelliklerinin belirlenebilmesi için her iki cevher 106 µm altına öğütülmüş ve 48 saat süre boyunca direkt siyanür liçine tabi tutulmuştur. Direkt siyanür liçi sonucunda İliç ve Kışladağ cevherlerinin altın çözündürme verimleri sırasıyla % 73 ve % 74 iken siyanür tüketimleri 23 kg/t ve 2,5 kg/t' dur. Direkt siyanür liçi sonrasında cevherler ara siyanür basamakları içeren kademeli HCl (%20) ve HNO₃ (%30) asitleriyle liç edilmiştir. Asit liçleri boyunca Fe çözünme verimleri takip edilmiş ve demir içeren minerallerin türleri saptanmaya çalışılmıştır. Ara siyanür liçi basamakları sonunda HCl liçi sonrası verimler sırasıyla % 84 ve % 85, HNO₃ liçi sonrasında ise % 98 ve % 96'ya ulaşmıştır.

Tanımlayıcı liç tekniği ile yapılan bu çalışma sonucunda her iki cevherde demir kaynağının büyük ölçüde sülfürlü minerallerden geldiği ve ortalama olarak altının % 20' lik bir kısmının bu mineraller ile ilişkili olduğu görülmüştür. Her iki cevhere uygulanacak oksidatif ön işlemin biyolojik olarak gerçekleştirilebilir olmasına rağmen, İliç cevherinin yüksek miktarda arsenik içermesi oksidatif işlem sonrası proseslerde arsenik oksitlerin altın yüzeyini kaplayarak baskılanmasına neden olması gibi sorunlar getirebilmektedir. Bu nedenden ötürü yüksek basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen basınç oksidasyonu (Pressure Oxidation) prosesi demir ve arseniğin sokorodit olarak çökmesi ve sistem uzaklaşması nedeniyle daha avantajlı görülmektedir. Kışladağ cevheri düşük tenörü nedeniyle yığın liçiyle çözündürülmektedir. Tanımlama liçi sonucunda bu cevherin biyoyığın liçine

(bioheap leaching) görülmüş ve ileri ki çalışmalar bu yönde oluşturulmaya başlanmıştır.

Refrakter altın cevher ve konsantrelerinin siyanür liçi öncesi oksidasyonu için kanıtlanmış endüstriyel bir yöntem olan biyooksidasyon, pirit, arsenopirit ve kalkopirit gibi sülfürlü mineraller içeren cevher veya konsantrelerden yüksek altın kazanımı sağlamaktadır.

Bu tez kapsamında ayrıca, İliç ve Carlin cevherlerine biyooksidasyon deneyleri yapılmış ve oksitlenmiş cevherlere siyanür liçi uygulanmıştır. Asidofilik mezofillik bakteri kültürleri (*Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583), *Acidithiobacillus thiooxidans*(DSM 11478) ve *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 2705)) saf olarak Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ), Almanya'dan temin edilmiş ve İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Kimyasal Zenginleştirme ve Kıymetli Metaller Laboratuvarında inkübe edilmiş, büyümesi, adaptasyonu sağlanmıştır. Ardından, saf kültürlerden aynı hacimsel oranda alınarak Karışık kültür (MKM) oluşturulmuş ve biyooksidasyon deneylerinde kullanılmıştır. Deneyler % 10 pülpte katı oranında 15 gün süre boyunca yapılmış ve Fe çözünme verimleri takip edilmiştir. İliç cevherinde Fe çözünme verimi %35seviyelerine çıkmışken, Carlin numunesinde %19' da kalmıştır. Biyooksidasyon işlemi sonunda gerçekleştirilen siyanür liçi deneylerinde altın çözünme verimlerinde artış gözlenmiş ve siyanür tüketimi azalmıştır.

DEPORTMENT OF GOLD IN REFRACTORY GOLD ORES BY DIAGNOSTIC LEACHING TECHNIQUE TO ESTIMATE THEIR SUITABILITY FOR BIOOXIDATION PRE-TREATMENT

SUMMARY

Mineralogy and ore properties on process selection and optimization steps in mineral dressing industry as both prefeasibility studies and quality control measures in on-going plant processes, make mineralogical investigation more critical and important aspect. This aspect is getting more important especially in the case of gold, not only due to its forms, carriers, and low occurrence in ores, but also includes the gangue minerals and other species that may affect the processing. While the various techniques, as optical microscopy, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis, proton X-ray emission, dynamic secondary ion mass spectrometry etc., have been using for the ore characterization, Diagnostic Leaching Technique offers a simple and cheap alternative.

Diagnostic leaching starts with the detailed mineralogical examination that has to be the first step in the selection of processing steps of a gold deposit. The term of refractory gold ore stands for the gold particles that are not amenable to recovery by conventional cyanidation process by the low extraction (less than 80%) even after fine grinding. Thus, refractoriness could be occurred within or by various gangue minerals, for example gold in sulfide-type minerals or carbonaceous matter. Some gold ores would be termed as double refractory when they occur in both organic carbonaceous matter and sulfide minerals.

Diagnostic leaching was developed by the Anglo American Research Laboratories (AARL) to find answers upon the mineralogical assays of the gold containing ores. Diagnostic leaching is a series of various acid leaches, which are more aggressive than the previous leaching steps, that combined with inter-cyanadation steps. Different solutions are used to leach different mineral matrixes, it has to be noted that, Diagnostic Leaching is not a single-route procedure that could be applied to all samples.

In this study, diagnostic leaching procedure was used to determine the level of the refractoriness of two different gold ore samples from the two different regions of Turkey: Kışladağ and İliç gold mines. The samples are carefully collected and investigated according to their sequential solubility by diagnostic leaching in order to check their suitability of biooxidative pre-treatment in the further experiments. Another aim of this study is to understand whether the collected gold bearing ore samples are suitable for biooxidative pre-treatment for the further experiments.

Two gold bearing ore samples were supplied and collected from Kışladağ and İliç gold mines and the regions of Turkey, respectively. Samples were reduced to -106 μm in particle size. First, they were crushed using a primary jaw crusher followed by a roll crusher and the samples were homogenized thoroughly and a representative sample of 2 kg was drawn and kept sealed in separate polyethylene

bags for grinding. The representative ore sample (125 gr) was then subjected to ring mill and was ground for 1 minute to get the entire product passing through 106 μm .

Diagnostic leaching followed by cyanide leaching tests were performed into three stages using a propeller-mixer at 1200 rpm. In our experiments, Stage I is the NaCN leaching. Stage II is the leaching step that contains simple hydrochloric acid leach followed by cyanide leaching to extract gold. Stage III is the HNO_3 leaching step together with cyanide leaching. In these experiments, 20 % v/v of HCl and 30 % v/v of HNO_3 were used as extractants.

At the end of all leaching steps, the samples were filtered, washed with water, dried and weighted to obtain the weight loss, and this operation has been applied for all leaching steps. The cakes were dried and analyzed by ALS Laboratory for fire assay of gold and silver. Iron has been traced for acidic leaching steps to obtain the specific mineral dissolutions via Atomic Adsorption Spectroscopy. Cyanide concentration was determined by the silver nitrate titration method using rhodanine as an indicator.

Gold recovery of İliç and Kışladağ samples were obtained 73% and 74% in the first cyanide leaching steps (48 hours). Guay (1981) classified refractoriness with a gold recovery less than 80 %, thus İliç and Kışladağ gold samples represent low refractoriness ores. However, gold recovery rate of HCl and HNO_3 pre-leached samples were increased upto 84% and 98% for İliç, and to 85% and 96% for Kışladağ sample, respectively. Additionally, low Fe and S dissolution were obtained until HNO_3 leaching step and presented that these elements are related to the sulfide type minerals such as pyrite, chalcopyrite etc.

Kışladağ gold sample, which is known as industrially scale heap leaching gold extraction process by Tüpraş Gold, would be suitable for a whole-ore heap biooxidative pre-treatment due to its low grade and suitable iron and sulfur content (1.3 g Au/t, 3.81 % Fe, and 3.47 % S). Such a bio-heap leaching technology, called BIOPROTM, has been commercialized by Newmont for low grade (1-3 g Au/t) sulfidic refractory ores with a range of 1-2.5 % sulfide content. Further investigations have been needed for the application of a biooxidative heap-leaching technology to the Kışladağ gold sample in order to increase the gold recovery.

İliç gold sample has been used before by Ciftci et al., (2013) with a rate of <90% gold recovery. In these experiments, gold recovery from direct cyanide leaching of İliç ore was 42% for 24 hours leaching, while 73% in our study for 48 hours leaching. Although the chemical analyses of the samples nearly equal or close to each other, the amounts of gold, iron and sulfur, calcium oxide and quartz show huge varieties. These differences could be discussed as followings:

- 1- Sulfidic gold-bearing ores have been classified as 5 different classes at İliç gold mine (Diorite, Manganese- Diorite, Meta-sediment, Gossan, Massive Pyrite, Master Composite) (Alacer Gold, 2013), thus we could collected our samples from different sulfidic ore beds.
- 2- Those non-feed sulfide-type minerals have been stocking randomly, since the mine was commercialized.

Additionally, İliç minerals contain high amounts of arsenic (As) in form as realgar and arsenopyrite. Arsenic does not make stable complexes with cyanide, and stable

in the leach solution. As a result of arsenic oxides formation, a passivation layer forms on gold surface and lower the gold extraction efficiency. Therefore, alternatively pressure oxidation or Archaeal Biooxidation would be a better choice rather than mesophilic biooxidation for the selection of suitable process for the formation of scorodite/bio-scorodite structures.

Biooxidation tests were carried out on three different type of ores (Ilıc, Kışladag and Carlin). In these experiments, mixed cultures prepared from pure mesophilic bacteria cultures (*Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583), *Acidithiobacillus thiooxidans*(DSM 11478) ve *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 2705)) were used to oxidise the ores. In cyanide leaching tests gold recovery and cyanide consumption were determined. All experiments have been studied with 10% pulp density. Dissolution of iron and pH changes were monitored for biooxidation experiments. Iron dissolution with 35% for Ilıc, %37 for Kışladag and 19% for Carlin were achieved while pH decreases up to 1.2 for Ilıc, 1.4 for Kışladag and 1.62 for Carlin from 2.0. Therefore, gold leaching rates increased up to 80% only in 15 days of biooxidation. Thus, most significant differences have been obtained in the meaning of cyanide consumptions.

1. GİRİŞ

Altın, kimyada “Au” sembolü ile gösterilen, parlak sarı renkliği, asitlere karşı dayanıklılığı, yumuşak olan yapısı nedeniyle kolay işlenebilmesi gibi özellikleriyle insanların ilkçağlardan beri ilgisini çekmiş, doğada serbest olarak bulunan metalik bir elementtir. Bu özellikleri yanında altının yer kabuğunda ortalama olarak 0,004 ppm gibi düşük bir oranda bulunması, onu daha da değerli kılmaktadır.

Dünya genelinde altın için başlıca kullanılan ağırlık birimi troy ons’tur (1 troy ons = 31,1035 gram). Altın özellikle kuyumculukta mücevher yapımında, cam ve porselen yüzey kaplamaları ve süslemelerinde kullanılmakta olup, iletkenlik özelliği, kimyasal tepkimelere girmemesi, oksitlenmeye karşı dirençli olması nedeniyle elektronik ve bilgisayar endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca tıp, ilaç sanayi ve diş hekimliğidir. Alerji yapmaması, kararmaması ve Ag, Cu, Pt, Pd ile alaşımlarının iyi mekanik özelliklerinin olması gibi özellikleri nedeniyle özellikle diş dolgusu olarak kullanılmaktadır.

Dünya altın madenciliğine bakıldığında, altın üretimi daha çok epitermal, porfiri ve lisvenit tipi yatlardan yapılmaktadır. Dünya genelinde işletilebilir altın rezervleri toplamı 42000 ton, görünür rezervin toplamı ise 90000 ton olmakla birlikte Güney Afrika Cumhuriyeti tek başına görünür rezervin %40’ına sahiptir. Türkiye’de altın madeni arama çalışmaları 1985 tarihli Maden Kanunu’nda yapılan değişiklikler ile yabancı ve özel kuruluşların katılımıyla hızlanmıştır

Dünya ve Türkiye’de altın üretimi, tüketim talebi göz önüne alınarak artarak sürmektedir. Epitermal Altın Yataklarında ağırlıklı olarak bulunan ve geleneksel siyanür liçi ile kazanılması kolay olan oksitli zonların azalması, farklı yatak tiplerinde yer alan altının ekonomik olarak kazanılmasını gerekli kılmıştır. Günümüz madenciliğinde cevherden altın kazanımı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve proses seçiminde yatak türü, tenör ve mineralojik özellikler dikkate alınmaktadır. Altının çok ince taneli ve sülfürlü minerallerin kafes (matriks) yapıları içinde kapanım halinde bulunduğu ve direkt siyanür liçinde yüksek siyanür

tüketimi ve buna karşılık düşük altın kazanım verimleri elde edildiğinden bu cevherlere oksidatif ön işlemler uygulanmaktadır. Bu ön işlemler temel olarak;

- Kavurma
- Klorinasyon
- Basınç oksidasyonu
- Biyooksidasyon

Kavurma prosesleri, sülfürün yüksek sıcaklıklarda sülfür gazlarına çevrilmesini kapsamaktadır. Bu proses özellikle SO₂ ve diğer sülfür gazlarının tutulmasının zorunluluğu ile gelen ekonomik ve çevresel faktörler nedeniyle günümüz madenciliğindeki önemini kaybetmiştir. Klorinasyon karbonlu materyaller bulunduran refrakter cevherlerde tercih edilen bir proses olsa da, sülfür miktarının artması klorür gazı kullanımı aşırı derecede yükselttiğinden sülfürlü mineral oksidasyonunda tercih edilmemektedir. Basınç oksidasyonu, günümüz refrakter altın prosesleri arasında biyooksidasyonla ilk sıralarda yer almaktadır. Özellikle yüksek tenörlü farklı sülfürlü mineraller içeren cevherler için uygun bir prostestir, bu uygunluğunun yanısıra kullanım zorluğu, iş güvenliği açısından riski ve ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması dezavantajları arasındadır.

Buna karşın biyomadencilik, çevresel açıdan daha kabul edilebilir olması, düşük yatırım ve işletme maliyetleri sunması, özellikle ön zenginleştirmenin yapılmadığı durumlarda yığın liçine uygunluğu açısından bir çok avantajı bulunmaktadır.

Günümüz maden sektöründe biyoliç ve biyooksidasyon proseslerinde kullanılan mikroorganizmalar Asidofilik kemoototroflar'dır. Asidofilik mikroorganizmalar, *At. ferrooxidans*, *At. ferridurans*, *At. thiooxidans* L. *ferrooxidans* vd., ototrofik olarak ferrous demiri (Fe⁺²), elemental sülfür (S⁰) ve indirgenmiş diğer inorganik sülfür formlarını okside ederek ferrik (Fe⁺³) demir ve sülfürik asit oluşturarak mineralin çözünmesini sağlarlar. Bu mikroorganizmalar dışında orta dereceli ve yüksek termofilik bakteriler ve arkel mikroorganizma kültürleri özellikle yığın liçinde kullanılmaktadır.

Farklı yapısal özellikler gösteren cevherlerin çözünme davranışlarının farklı olması mineralojik çalışmaları bu alanda çok daha fazla önemli kılmaktadır. Laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalardan, tesis bazından cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerin

yüksek verimler ile gerçekleştirilebilmesi açısından detaylı mineralojik analizlerin yapılması gerekmektedir. Tanımlayıcı liç tekniği silikatlar, oksitler ve sülfidlerle kapanım halindeki altın mineralojisini ortaya koyan, ucuz ve verimli ancak zaman alan, zahmetli bir yöntemdir. Kısaca tanımlayıcı liç, kademeli olarak gerçekleştirilen asit liçlerini ve ara siyanür liçi basamaklarını içeren bir dizi çözündürme prosedürüdür. Tanımlayıcı liç sayesinde altın numunesinin refrakter özelliği tesbit edilerek biyooksidasyona uygunluğu test edilebilir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Altının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Altın 79 atomik numarası, üçüncü transizyon serisinin sonunda yer alması, elektronik konfigürasyonunu dış kabuğun $5d^{10}6s^1$ olması ile periyodik cetvelde bulunan metaller arasında özel bir yere sahiptir. Altın, gümüş ve bakır ile birlikte periyodik cetvelin 1B grubunda yer alır ve esas oksidasyon dereceleri +1 (Aurous) ve +3 (Auric)'dür (Yannopoulos, 1991).

Çizelge 2.1: Altının kimyasal ve fiziksel özellikleri

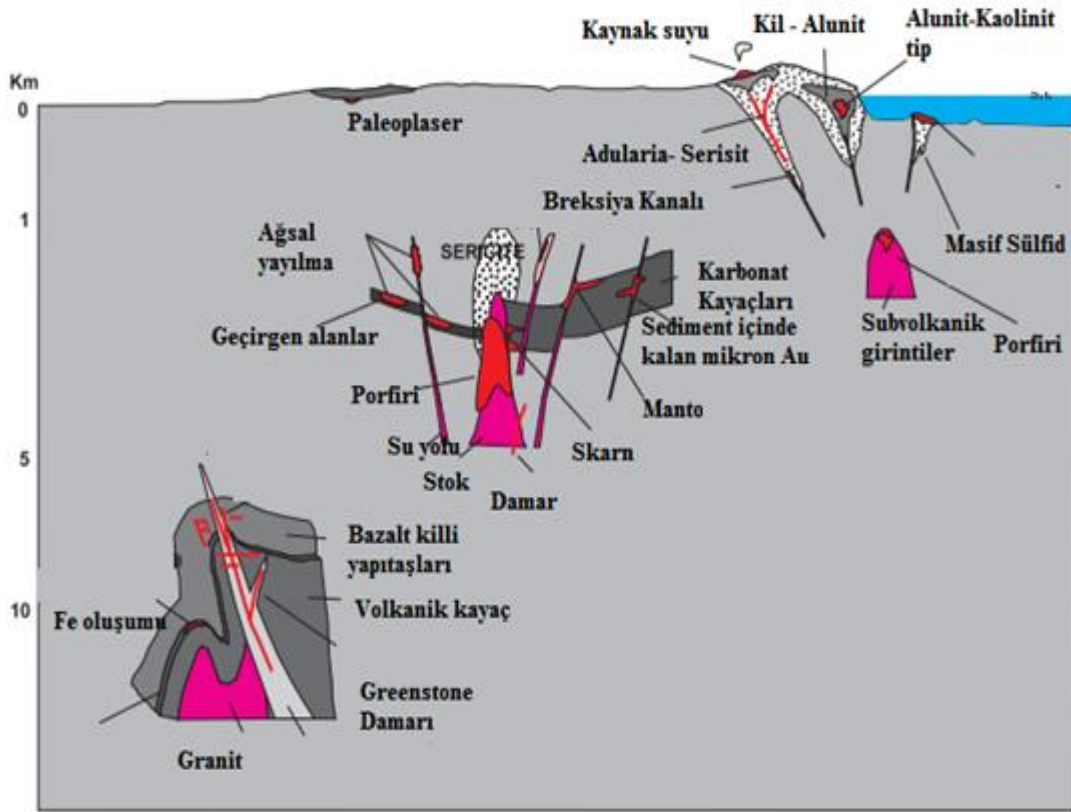
Lineer Genleşme Katsayısı	- 0,0000142 cm/cm/C (0^0C)
Elektriksel İletkenliği	- $0.452 \cdot 10^6$/cm ohm
Termal İletkenlik	- 3,17 W/cm.K
Yansımaya	Yüksek saflıkta altın kızılötesi ışınların %99'unu yansıtabilir.
Yoğunluk	19,32 g/cc
Erime noktası	1064,58 °C
Molar hacim	10.2 cm ³ /mol
Spesifik ısı	0,128 j/g.K
Dövülebilme	1 troy onsu 1m ² 'lik alanı dolduracak kadar dövülebilir
Esneklik	1 troy onsu 5 millik bir tel haline getirilebilir.
Sertlik	2-3 (Mohr Sertlik Derecesi)
Kristal Yapısı	İzometrik

Altının (Au(0)) sahip olduğu kimyasal özellikler esas olarak onun stabillitesinden gelmektedir. Çok kararlı olduğundan havadan, sudan etkilenmez ve bu nedenle hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz (Bailar ve diğ., 1973). Soylu metal olan altın, kolaylıkla saf metalik formunda gözlenebilir. Kübik yapıdaki sıkıca kapanmış yapısı her altın atomun 12 yakın komşu atoma sahip olmasını sağlar. Bu özellikse ona yumuşak, dövülebilir esnek bir yapı sağlamakla birlikte kimyasal olarak ve ışığın etkilerine karşı yüksek dayanıklılık getirmektedir. Atom olarak altın tabi ki, sadece soy bir metal olduğu için eşsiz ve özgün değildir, tüm metaller arasında altın

en yüksek oksidasyon potansiyeline ve yüksek elektron ilgisine de sahiptir (Mohr ve Schmidbaur., 2004).

2.2 Altın Yatakları ve Jeolojisi

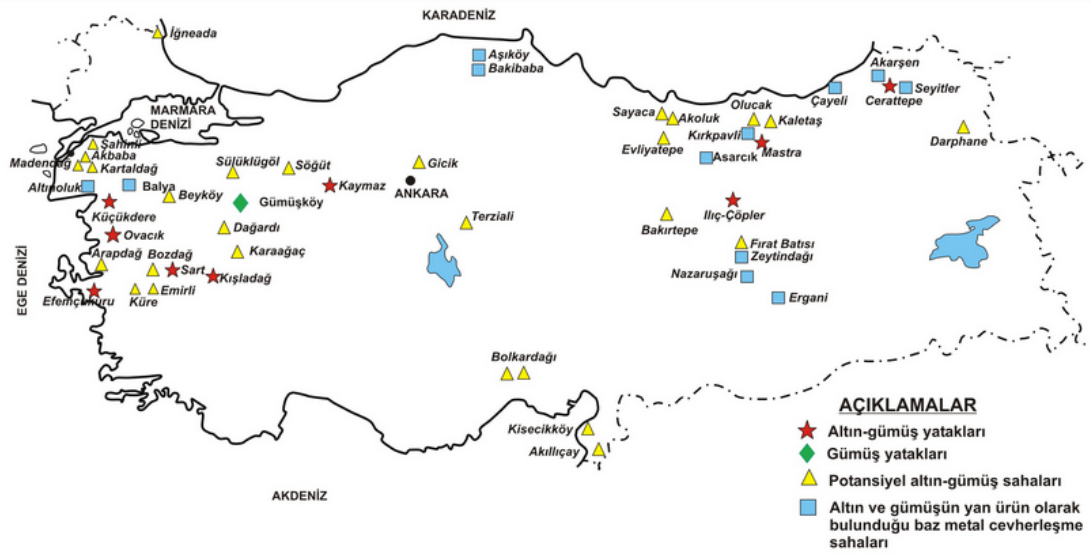
Robert ve arkadaşlarının altın yatakları ve jeolojisi konusunda yaptıkları çalışmalara göre 16 farklı gözlenebilir Lode altın yatağı oluşumu saptamışlardır (Robert ve diğ., 1997). Bu yatakların genel jeolojik özelliklerinin yerkabuğunun derinliklerinde farklı jeolojik çevrelerin etkileri altında oluşumları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Yer kabuğu derinliklerinde altın oluşum ve dağılımlarının şematik gösterimi (Robert ve diğ., 1997).

Türkiye’deki altın yatakları, yatağın kökenine ve bulunuş şekline göre yukarıda bahsedilen 16 farklı yataklanmanın 6 sınıfı oluşturmaktadır (Sönmez ve diğ., 1999; Robert ve diğ., 1997).

Türkiye’de bulunan altın yatakları ve potansiyel altın sahaları Şekil 2.2’ de gösterilmiştir (MTA, 2013).



Şekil 2.2: Türkiye’de bulunan altın-gümüş yatakları ve potansiyel sahaları (MTA, 2013).

2.2.1 Altın içeren masif sülfid yatakları

Yüksek oranlarda pirit, kalkopirit, sfalerit ve galen içeren bu tip yataklar volkanik kökenlidirler (Sönmez ve diğ., 1999; Aydal, 2000).

2.2.2 Epitermal altın yatakları

Epitermal altın yatakları eski sıcak su kaynaklarına bağımlı olarak yüzeye çok yakın, düşük sıcaklık ve basınçlarda (200°C’nin altında) oluşmuş hidrotermal cevherleşmelerdir (Oygür, 1996; Aydal, 2000). Kuvars damarları, ağsal damarlar veya saçınımlar biçiminde olabilirler (Oygün, 1996).

Volkanik sahalardaki sıcak su sistemleri metalleri, içinde dolaştıkları kayalardan çözmekte ve daha sonra bu metalleri çeşitli jeolojik yapı ve ortamlarda depolamaktadır. Metalleri çözüp tekrar çöktürme özelliklerinin yanı sıra, epitermal çözeltilerin çevre kayalar üzerinde etkin bir alterasyon oluşturma yetenekleri vardır. Çözeltilerin yüzeye doğru yükseldikçe basınç kaybetmesi ve soğuması nedeni ile alterasyon klasik olarak zonlara ayrılır (Yüce, 1995).

Ağsı damarlı ve saçılmış altınlı yataklarda altın genellikle çok ince boyutludur. Bu tür yataklarda altınla birlikte arsenik, antimuan, gümüş ve civa bulunabilir. Yurdumuzda ağsı damarcıklı ve saçılmış altın zuhurları; Batı Anadolu’da Küre

(Çamlıca, İzmir) (en çok 5,5 g/ton Au), Arapdağ (Karşıyaka, İzmir), Kurşunlu (Salihli, Manisa) (en çok 7,8 g/ton Au), Orta Anadolu'da Işıkdag (Ankara) (5-10 g/ton Au), Madsan (Çamardı, Niğde), Kuzeydoğu Anadolu'da Fatsa ve Akoluk (Ordu) yörelerinde bulunur (Sönmez ve diğ., 1999).

Yurdumuzda bilinen önemli altın içeren kuvarslı damalar Batı Anadolu'da Kartaldan/Madendağ (Kirazlı, Çanakkale), Küçükdere (Havran, Balıkesir), Ovacık (Bergama, İzmir), Arapdağ (Karşıyaka, İzmir), Tire (İzmir); Orta Anadolu'da Bolkardağı (Niğde); Kuzeydoğu Anadolu'da Bulancak (Giresun), Mastra (Gümüşhane); Akdeniz Bölgesinde Kiseciköy (Hatay) ve Doğu Anadolu'da Nazaruşığı (Elazığ) yörelerinde bulunur (Oygür, 1996; Sönmez vd diğ., 1999; Aydal, 2000).

2.2.3 Altın içeren porfiri bakır yatakları

Mezotermal altın yatakları olup, orta derinlikte, 200-300 °C'de, yüksek basınçla oluşmuş hidrotermal yataklardır. Altın tenörü düşük olduğundan bu tür yataklarda üretilen cevherlerde altın genellikle yan ürün olarak elektroliz sonrasında elde edilmektedir. Altın sülfürlü mineraller içerisinde bulunur ve damar ve saçınımlar halinde kayaç içerisinde dağılır (Kiriş, 1994). Ülkemizde bu yataklara örnek olarak Ulutaş (Erzurum) ve Güzelyayla (Trabzon) verilebilir.

2.2.4 Altın içeren skarnlar

Altın içeren skarnlarda mezotermal altın yatakları sınıflandırmasındadır. Plütonik ve metalce zengin sıvı ve gazların, karbonatlı yatak kayaçlarına saçılmasıyla oluşurlar (Kiriş, 1994). Ülkemizde Altınoluk (Balıkesir) bu tür yataklara örnek olarak verilebilmektedir.

2.2.5 Altın içeren listvenitler

Listvenitler mineral taşıyan hidrotermal çözeltilerin etkisi ile karbonatlaşmış veya silisleşmiş ultramafik kayalardır. Altın 10 – 50 µm boyutlu ince taneler halindedir ve dağılım oldukça düzensizdir. Ülkemizde bilinen listvenit yatakları Batı Anadolu'da Örencik (Dağardı, Kütahya) (1–5 g/ton Au), Muratdağı (Kütahya) (4 g/ton Au), Sülüklügöl (İnegöl, Bursa) (1–18 g/ton Au), Orta Anadolu'da Karakaya (Sivrihisar,

Eskişehir) (0,2–7 g/ton Au), Doğu Anadolu’da Narman (Erzurum) (0,5–2 g/ton Au), Kağızman (Kars) yörelerinde bulunur (Sönmez vd., 1999; Aydal, 2000). Araç (Kastamonu)’da ekonomik olmayan boyutlarda listvenitler mevcuttur (Aydal, 1989).

2.2.6 Plaser yataklar

Plaser yataklar, bulunması ve aranması en kolay ve uzun olan yatak tipleridir (Aydal, 2000). Bu tip yataklar kumlar ve çakıllar içinde, genellikle akarsu havzalarında bulunan altın yataklarıdır. Altın tanelerinin boyutları ve yatak içinde dağılımı oldukça düzensizdir (Sönmez ve diğ., 1999).

2.3 Altın Mineralojisi

Altın cevherinin mineralojik özellikleri, bu soy metalin kazanılması için uygulanacak yöntemleri belirler. Bu nedenle cevher mineralojisinin önce ayrıntılı olarak bilinmesi gerekir. Nabit altın, elektrumda içinde sayılmakla birlikte, boyut küçültme ve liberasyon işlemlerinden sonra altının serbest yani, siyanürde çözülen forma geldiği, geleneksel siyanür liçi yöntemleriyle kazanılabildiği mineralojik özellikleri anlatmak için kullanılmış bir terimdir (Allan ve Woodcock, 2001). Nabit altın minerali (Au > %85) ve deniz/okyanus suyu elemental altının doğal kaynaklarıdır. Emery ve Schlee (1963) yaptıkları çalışmada Atlantis 2 Deep (Kızıl Deniz) havzasının (- 2,170 m.) son 10 m.’sinde altın miktarının 5 ile 10 ppm arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir (Emery ve Schlee, 1963). Deniz suyunun kendisinde dahi yüksek miktarda altın çözünmüş olsa da yüksek su miktarının devreye girmesi, deniz suyunda bulunan iyonların miktarı gibi sorunlardan dolayı tesis bazında bir çalışma başarıdan çok uzaktır (Macdonald, 2007).

Goldschmidt sınıflandırmasına göre, elementler metaller, sulfidler, silikatlar ya da gaz fazındakiler olarak şekilde Siderofiller, Kalkofiller, Lithofiller ve Atmosfoller şeklinde sınıflandırmıştır (Çizelge 2.2). Parantez içerisinde gösterilmiş olan elementler, ikincil olarak başka bir grubun karakteristik özelliklerini göstermektedir (Macdonald, 2007). Mineraloji bir cevher hazırlama tesisinde proses seçimi ve/veya optimizasyonu etkileyen en önemli unsurdur (Gasparrini, 1993). Bu yaklaşım söz konusu cevher, altın cevheri olduğunda, sadece bulunma formu, taşıyıcıları ve

tenörü değil ama bunlara ek olarak gang minerallerinin varlığı çok daha fazla önem taşımaktadır (Chryssoulis ve McMullen, 2005).

Çizelge 2.2: Elementlerin mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılması

Siderofil	Kalkofil	Lithofil	Atmofil
Fe Co Ni	Cu Ag (Au)	Li Na K Rb Cs	H N (C) (O)
Ru Rh Pb	Zn Cd Hg	Be Mg Ca Sr Ba	(F) (Cl) (Br) (I)
Re Os Ir Pt Au	Ga In Tl	B Al Sc Y REE	Inert gazlar
Mo Ge Sn	(Ge) (Sn)	(c) Si Ti Zr Hf	
C P	Pb	Th	
(Pb) (As) (W)	As Sb Bi	(P) V Nb Ta	
	S Se Te	(Fe) Mn	
	(Fe) (Mo) (Re)	F Cl Br I	
		(H) (Tl) (Ga) (Ge) (N)	

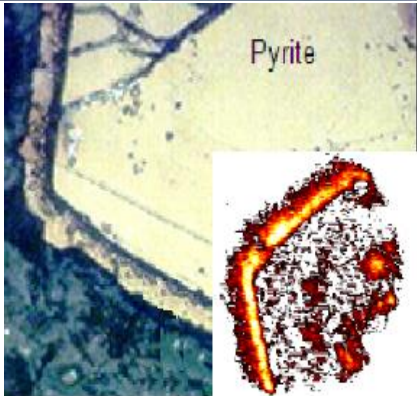
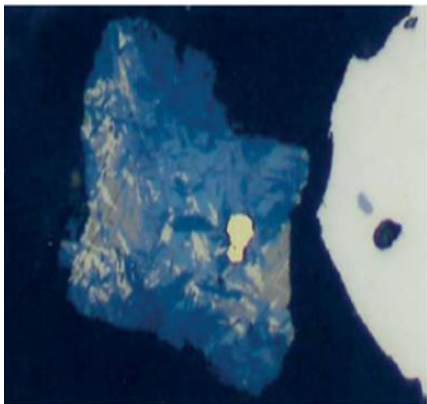
Kısaca altın liçi ve buna bağlı olan proses seçimi öncesi detaylı bir mineralojik analiz gerçekleştirmelidir (Malhotra, 1993). Çalışmalarından toplanan detaylı bilgiler Çizelge 2.3 ve 2.4 ‘de özetlenmiştir (Chryssoulis ve McMullen, 2005).

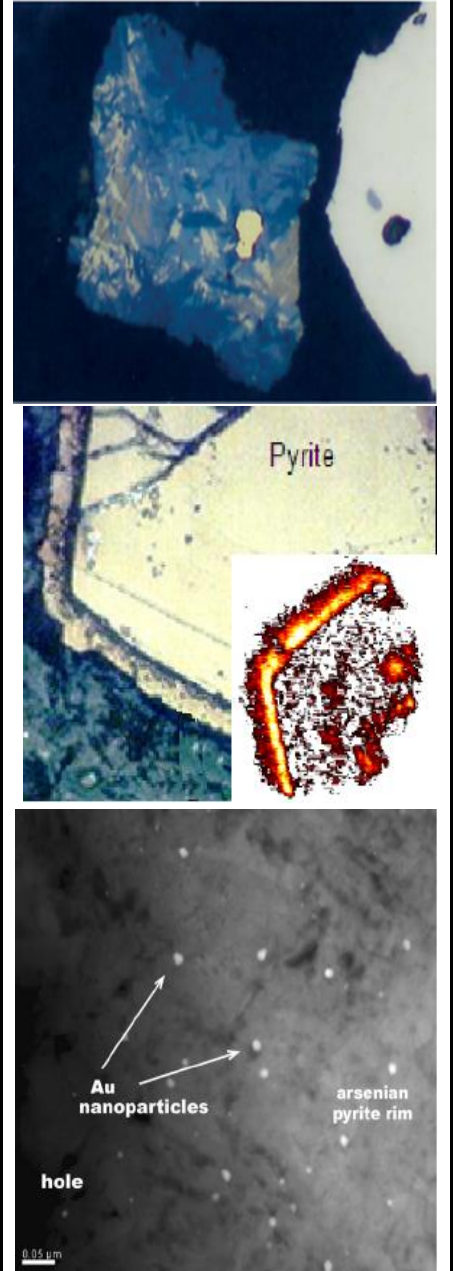
Çizelge 2.3: Altın mineralojisi (Chryssoulis ve McMullen, 2005).

Altın Mineral ve Alaşımları	
Nabit Elementler – Alaşımlar	
Nabit altın (<20 mol % Ag)	Au
Elektroli (20 - 80 mol % Ag)	Au, Ag
Palladiyan altın (Porperzite)	Au, Pb
Rhodian altın (Rhodite)	Au, Rh
Iridik altın	Au, Ir
Platinyum altın	Au, Pt
Altın amalgam	(Au, Ag)Hg
Weişanit	(Au, Ag) ₃ Hg ₂
Maldonit	Au ₂ Bi
Auricuprit	Cu ₃ Au
Tetra-Auricuprit	AuCu
Hunçinit	Au ₂ Pb
Bogdanovit	Au ₅ (Cu, Fe) ₃ (Te, Pb) ₂

Çizelge 2.4: Altın mineralojisi (devam). (Chryssoulis ve McMullen, 2005).

Tellurit Tipi Mineraller		Silikatlar	
Kalaverit	AuTe ₂	As - Cl	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆
Krennerit	(Au, Ag)Te ₂	Auroantimonate	AuSbO ₃
Muthmannit	(Au, Ag)Te	Sülfürlü Selenitler	
Petzit	Ag ₃ AuTe ₂	Uystenbogaardite	Ag ₃ AuS ₂
Silvanit	(Au, Ag) ₂ Te ₄	Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂
Kostovit	CuAuTe ₄	Petrovskaitaite	AuAg(S, Se)
Montbrayit	(AuSb) ₂ Te ₃		
Kati-Çözünmüş Altın			
Mineral	Formula	Au (ppm)	
Fe-S			
Pirit	FeS ₂	< 0.1 - 8.800	
Markasit	FeS ₂	< 0.1 - 31	
Pirotit	FeS	< 0.1 - 5	
As - Mineralleri			
Arsenopirit	FeAsS	< 0.2 - 17.000	
Loellingit	FeAs ₂		
Tennantit	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	< 0.2 - 72	
Enarjit	Cu ₃ AsS ₄	0.3 - 62	
Gersdorffit	NiAsS	< 0.1 - 5	
Realgar	AsS	< 0.1 - 4	
Orpiment	As ₂ S ₃	< 0.1 - 3	
Cu - S			
Kalkopirit	CuFeS ₂	< 0.1 - 7	
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	< 0.1 - 14	
Kovelit	CuS	< 0.1 - 74	
Kalkosit	Cu ₂ S	< 0.1 - 44	
Antium			
Tetrahedrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	< 0.2 - 59	
Stibnite	Sb ₂ S ₃	< 0.1	
Kolloidal Altın			
Mineral	Au (ppm)		
Pirit	15.500		
Kalkopirit	29		
Enarjit	170		





Refrakter altın cevheri tanım olarak, ince öğütmenin sonucunda bile, altın partiküllerinin geleneksel siyanür liçi yöntemiyle alınmadığı ve çözünme veriminin %80' in altında kaldığı cevherler için kullanılmaktadır (Guay, 1981; Iglesias ve Carranza, 1994). Cevherlerin geleneksel siyanür liçinde düşük cevap vermesinin beş ana nedeni olabilir;

1. Altın yüksek refrakter cevherlerde mineral matriksinde kilitli kalabilir ve bu yüzden liç reaktifleri altına ulaşamayabilir.
2. Kompleks cevherlerde cevher içinde reaktif mineraller liç reaktiflerini yan reaksiyonlarla tüketebilir ve yetersiz siyanür ve/veya oksijen nedeniyle altın çözündürülemez.
3. Cevher içerisinde bulunabilecek bazı bileşikler çözünmüş altın siyanür kompleksini liç çözeltisinden çökeltebilir veya adsorblayabilir.
4. Altın tellüritler ve arsenitler, aurostibnit (AuSb_2) ve maldonit (Au_2Bi) gibi çözünmez alaşımlar veya bileşikler halinde bulunabilir.
5. Altın oksitli cevherlerde siyanür tarafından çözme hızı önemli derecede azalacak şekilde, demir oksit fazı ile kaplanmış olabilir (Macdonald ve diğ., 1990).

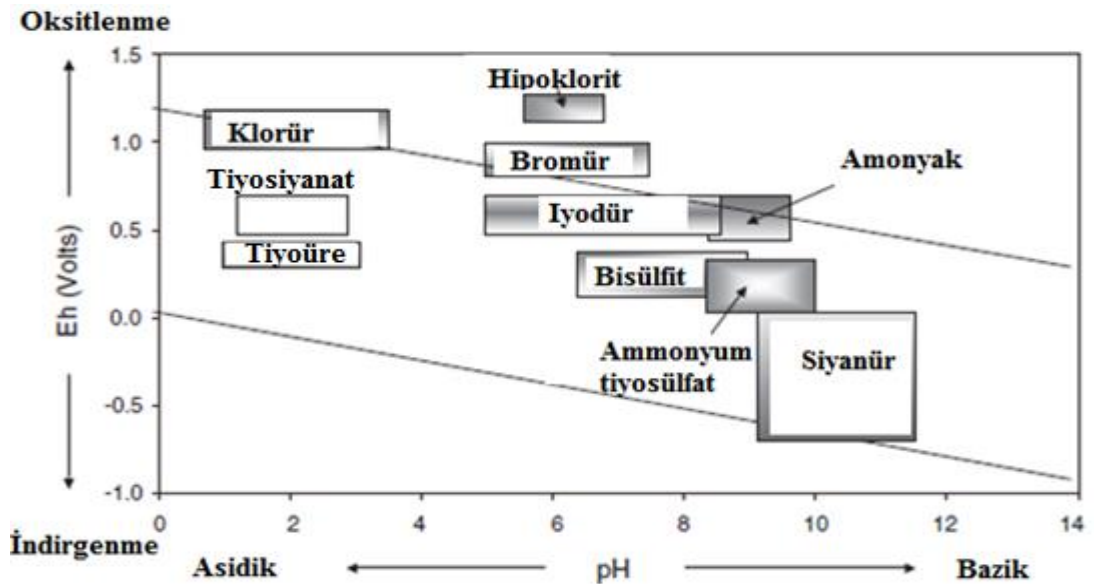
Bazı cevherler prosesin stratejisini etkileyebilecek şekilde, bu faktörlerin bir ya da birden fazlasını içerebilir. Bu yüzden cevher mineralojisi refrakterliğin derecesini belirlemektedir. Kompleks altın cevherleri, siyanür tüketiciler (bakır ve reaktif sülfürler), oksijen tüketiciler (reaktif sülfürler) ve altın adsorblayıcılar (karbonlar, sülfürler ve killer) olarak sınıflandırılırken (La Broy ve diğ., 1994), refrakter cevherlerde ise refrakterlik özelliği farklı yapıdaki gang minerallerden (arsenopirit, pirit ve kalkopirit başlıca altın kilitleyen sülfür mineralleri ve karbonlu yapılar bulunduran minerallerden) kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte bazı altın cevherleri her iki tipte refrakter özellik gösterebilmekte ve bu nedenden Çift-Refrakter altın cevheri (Double refractory gold ore) adını almaktadırlar (Nyavor ve Egiebor, 1992).

Çizelge 2.3.' de yer alan katı-çözünmüş ve kolloidal altın terimleri altınla ilgili minerallerin özelliklerine göre yapılmış sınıflamayı göstermektedir. Katı-çözünmüş altın cevherleri sub-mikroskobik özellik göstermekte ve aynı zamanda görünmez altın (invisible gold) olarak bilinmekte ve bu tarz altın mineralin taşıyıcısı minerallerin boyutu 50 μm ile 2 μm aralığında olup altın parçacıkları mineralin

kristal yapısı içinde atomik olarak dağılmıştır. Bununla birlikte sub-mikronik boyutlardaki altın (5 ile 500 nm) parçacıkları kolloidal altın olarak kabul edilmektedir. Bu boyut aralığındaki altın parçaları tarayıcı elektron mikroskobu ile tespit edilememektedir fakat SIMS (Secondary ion-mass spectrometry) tekniği ile gözlenlenebilmektedir. (Chrysoulis ve McMullen, 2005).

2.4 Altın Çözünmesi

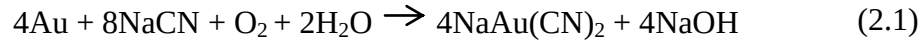
Liç ya da ekstraksiyon, hidrometallurjik zenginleştirme yöntemlerinden biri olup, bir metal ya da mineralin çözücü içinde çözünmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır (Marshden, 2006). Altın için en etkili çözücü seyreltik siyanür çözeltisidir (Yannopoulos, 1991). Günümüzde altın sektöründe ucuz fiyatı, yüksek çözücü özelliği ve seçiciliği ile öne çıkan siyanüre alternatif olarak tiyosülfat, tiyüre gibi farklı çözücülerinde etkinliği ve kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Marsden, 2006). Şekil 2.3.'de Eh – pH diyagramı üzerinde farklı çözücülerin çalışma aralıkları gösterilmiştir. Görüldüğü üzere pH ve Eh değerleri açısından en geniş alan siyanüre aittir (Aylmore, 2005). Buradaki önemli nokta, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip çözücülerin hızlı oksitlenme özelliklerinden dolayı kaçınılmaz şekilde yüksek seviyelerde tüketilmesidir. Bu durum genel olarak sülfürlü minerallerde çok artsa da çözücünün kendi oksidasyonundan dolayıda gerçekleşmektedir (Nicol, 1980).



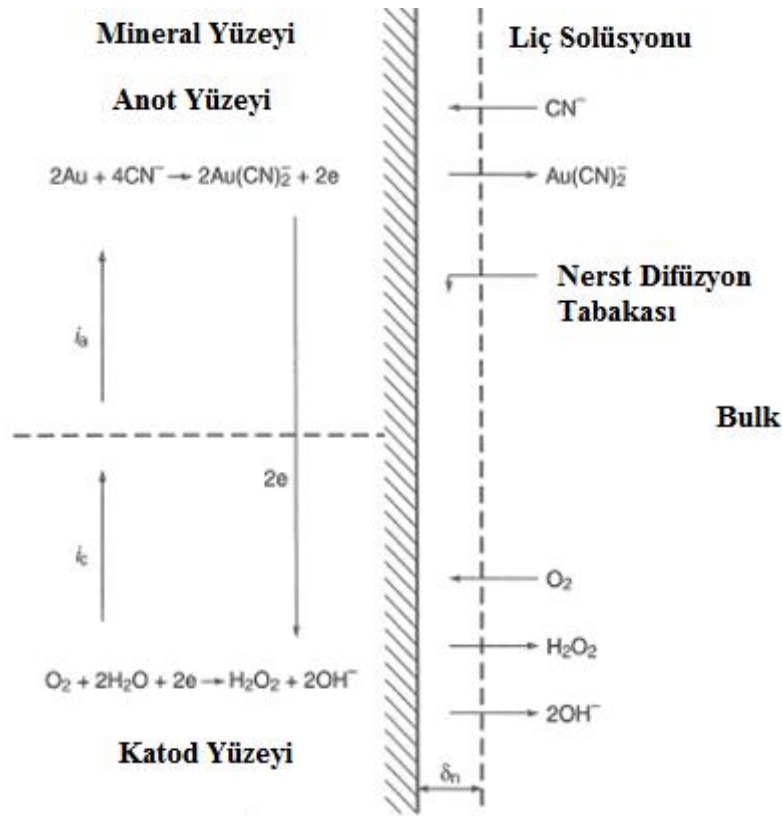
Şekil 2.3: Altın çözündürülmesinde kullanılan çözücüler ve çalışma aralıklarının etkili oldukları redoks potansiyeli ve asitlik derecesi üzerinden karşılaştırılması (Aylmore, 2005).

2.4.1 Siyanür liçi

Siyanürün altın çözündürme mekanizması Elsner' e göre 2.1' de gösterilmiştir;



gösterilebilir, taşınım yasalarına göre ise difüzyon kontrollü kütle taşınımı esaslı heterojen bir reaksiyondur. Altın çözünmesi Şekil 2.5' de gösterildiği gibi Nernst Difüzyon Tabakası boyunca O_2 ve CN^- molekülleri arasında gerçekleşmekte olup, normal koşullarda aktivasyon enerji 8 – 20 kJ/mol' dur (Guo ve diğ., 2005.; Habashi, 1966).



Şekil 2.4: Altın çözünmesi (Marshden, 2005)

Altın çözünmesi aynı zamanda elektrokimyasal karakterli olup, oksijenin elektronları metalik bir yüzeyden aldığı (katodik alan) sırada metalin elektron verdiği diğer bir yüzeyde (anodik alan) gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyondur.

Bu reaksiyonuna göre, düşük siyanür konsantrasyonlarında, çözünme verimi siyanür konsantrasyonuna bağlıyken yüksek siyanür konsantrasyonlarında ise çözünme verimi oksijen miktarına bağlıdır (Guo ve diğ., 2005).

Anod reaksiyonları; alkali siyanür solüsyonu içerisinde, altın genel olarak Altın(I)siyanür ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) bileşiği oluşturur. Gerçekleşen anod reaksiyonu 2.2;



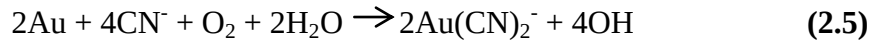
Katod reaksiyonları 2.3' te görüldüğü üzere (Oksijen indirgenmesi);



Hidrojen peroksit güçlü bir oksidasyon ajanı olduğundan ileri oksidasyon reaksiyonlarında görev alabilir (2.4);



Toplam Reaksiyon 2.5' de gösterilmiştir;

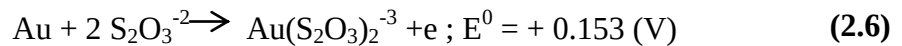


Reaksiyonlarda hidrojen peroksidin rolü dikkate alınmazsa, 1 mol altının çözünmesi için $\frac{1}{2}$ mol oksijen ve 2 mol siyanür gerekmektedir. Liç çalışmalarında oksijen ve siyanür difüzyonları her iki molekülünde limit değer olarak reaksiyonu etkilememesi için eşit tutulmak istenir. Buna ek olarak CN/O_2 mol oranları minimum olarak 4:1'dir ve bu şekilde siyanürün çözünme reaksiyonlarında limit faktör olarak rol alması engellenir (Marsden, 2006).

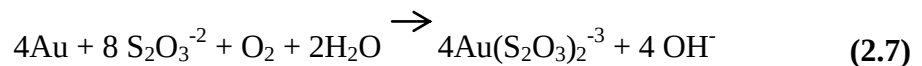
2.4.2 Tiyosülfat liçi

Tiyosülfat, altın cevherlerinin liç yöntemiyle kazanılmasında alternatif bir yaklaşım olup, endüstriyel olarak çözücü özellikleri ve uygunluğunun yanında çevresellik ve kirleticilik bakımından en güvenli ve en temiz seçenek olarak düşünülmektedir (Aylomere ve Muir, 2001).

Sıvı solüsyonlarda altın tiyosülfat türleri ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ile stabil bileşikler oluşturur (2.6);



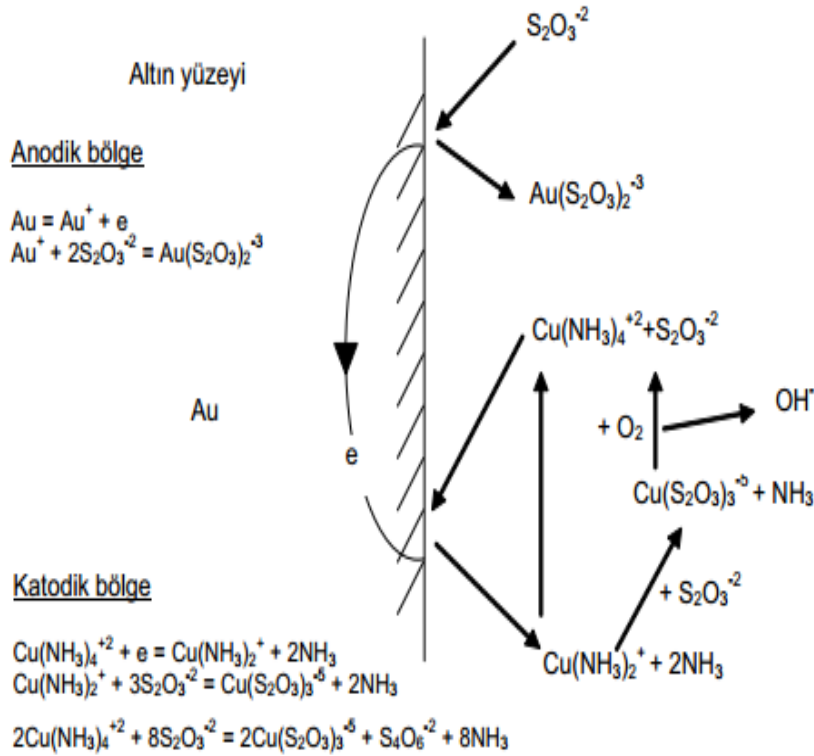
Elektron alıcısının oksijen olmasıyla reaksiyon 2.7' deki gibi yazılabilir;



Eh – pH verileri ışığında, çözünme reaksiyonun geniş bir pH aralığında gerçekleşebileceğine ulaşılsa da, oksijen varlığında bile uygun bir katalizörün olmaması durumunda reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. (Marsheden, 2006).

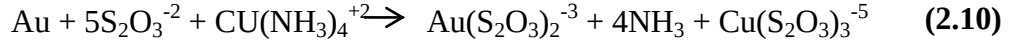
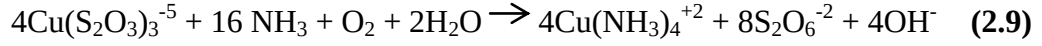
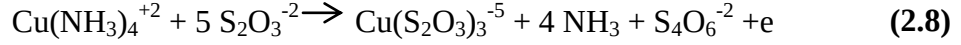
Bununla birlikte günümüzde tipik oksitli altın cevherlerde tiyosülfatla altın kazanımı yapan bir tesis yoktur. Bunun en önemli nedeni laboratuvar ölçekli deneylerde bu tip cevherlerde, tiyosülfat ile altın kazanım veriminin düşük ve reaktif kullanımının siyanüre oranla çok daha fazla olmasıdır (Akçıl ve Öztürk, 2007).

Uzun sürelerdir yapılan araştırmalar ve gelişmeler ışığında, Wan ve diğ. (1995), Wan ve Brierley (1997), Guerra ve Dreisinger (1999), Arslan ve Sayiner (2000), Schmitz vd. (2001), Molleman ve Dreisinger (2002), Muir ve Aylmore (2001), Fleming ve diğ. (2003), Wan ve Le Vier (2003), Meng (2005), Senanayake (2005,a) ve Tanrıverdi ve diğ. (2005) tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda siyanür liçinde altın kazanımının düşük ve siyanür tüketiminin yüksek olduğu Cu-Au ve Co – Au cevherlerinde Cu(II) katalizörlü amonyaklı tiyosülfat liçinin endüstriyel anlamda potansiyel olabileceği belirtilmiştir. (Akçıl ve Öztürk., 2007).



Şekil 2.5: Cu(II) katalizörlü amonyaklı tiyosülfat liçinde altın çözündürülmesi (Marsden, 2006)

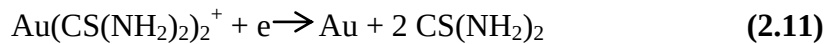
Katalizör görevi gören Cu(II) NH₃ ile bakır iyonlarını stabil bir forma (Cu(NH₃)₄⁺²) sokar. Bu durumda altın çözünme reaksiyonları 2.8 – 2.10 reaksiyonlarında gösterilmiştir.



2.4.3 Tiyoüre liçi

Tiyoüre göreceli olarak toksik olmaması nedeniyle özellikle sülfürlü ve/veya yüksek siyanür tüketimi gösteren cevherlerden altın kazanımda, özellikle çevresel yasaların katı olduğu bölgelerdeki altın madenleri için ilgi çekici olmuştur (Marsden, 2006). Tiyoüre (CS(NH₂)₂) liçinin ilk uygulamaları eski Sovyetler Birliği'nde gerçekleşmiş, Plaksin ve Kozhuova (1941)'nin çalışmaları sonucunda liç kimyası ve kinetiği hakkında bilgiler edinilmiştir (Yüce, 1995). Altının siyanüre oranla çok daha hızlı çözünme gerçekleştirdiği ve çevresel olarak zararsız olduğu düşünülen tiyoüre kanserojenik etkisinin dışında dezavantajları arasında yüksek ağır metal çözündürme özelliğinden ötürü atık ve depolama problemleri yaratması, ve en önemlisi liç koşullarında çok hızlı bir şekilde okside olup tükenmesi yüksek tüketim maliyetleri getirmekte sayılabilir (Marsden, 2006). Tiyoüre liçi antımuanca zengin New South Wales (Avustralya) cevherlerinde tesis düzeyinde denenmiş fakat belirtilen nedenlerden ötürü proses değiştirilmiştir (Yüce, 1995).

Tiyoüre (CS(NH₂)₂) asidik çözeltilerde hızlıca çözünen organik bir bileşik olup 2.11 numaralı reaksiyonda görüldüğü üzere altınla asidik çözeltilerde stabil bir kompleks oluşturur;



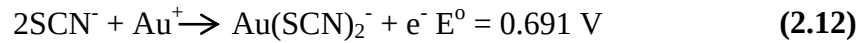
Yukarıdaki reaksiyonda altın – tiyoüre kompleksinin pK değeri 21.75 ve 25°C'de elektrik potansiyel değeri 0.38 V'tur. Bu değerlere göre, altın-tiyoüre bileşiği, altın-siyanür bileşiğine göre daha kararlı olup, düşük çözelti potansiyeller uygulandığında

okside yüzeyler oluşmayacağı ve doğal olarak altın pasivasyonunun olmayacağı görülmektedir (Yüce, 1995; Marsheden, 2006).

2.4.4 Tiyosiyanat liçi

Altın ve gümüş çözünmesinde siyanüre alternatif olarak asidik tiyosiyanat (SCN^-) çözeltilerinin kullanımı uzun zamandır çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır (Broadhurst ve Preez, 1993; Mufloz ve Miller, 2000; Kholmogorov ve diğ., 2002). Tiyosiyanatın çözücü olarak kullanıldığı liç sistemlerinde en büyük avantaj sülfürlü cevherlerde ön oksidasyon işlemlerinden sonra liç işlemine gitmeden herhangi bir nötralizasyon ihtiyacının duyulmamasıdır (Li ve diğ., 2012).

Tiyosiyanat gümüş, civa, kurşun ve diğer metallerle çözünmeyen tuzlar oluşturmaktadır bu nedenle gümüşün kazanılmasına neden olmaktadır. Altın çözündürülmesinde uygun oksidasyon koşulları altında tiyosiyanat altını Aurous veya Auric kompleks oluşturacak şekilde çözelebilmektedir. Bu durum 2.12 ve 2.13. reaksiyonlarda görüldüğü üzere çözeltideki tiyosiyanat konsantrasyonuna ve oksidasyon potansiyeline bağlıdır (Li ve diğ., 2012).



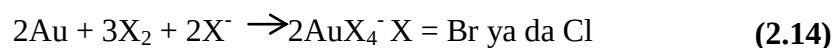
Tiyosiyanat liçinde optimum pH değeri 2-3 aralığındadır ve ferrik demir tepkime hızı yavaş olmasın rağmen uygun bir oksitleyici olarak kullanılabilir (Barbosa ve Monhemius, 1988).

Tiyosiyanat liç hızı siyanür liçine göre daha hızlı bir çözünme göstermesine rağmen hem tiyosiyanatın bozunma hızı daha fazla hem de cevher mineralojisine duyarlılığı daha yüksektir (Yüce, 1995; Hilson ve Monhemius, 2006).

2.4.5 Diğer çözücüler

Klorür, bromür ve iyodür altın çözündürme özelliği olan halojenlerdir. Tüm halojen proseslerinde yüksek oksidasyon koşulları gereklidir.

Klorür ve bromür için genel çözünme reaksiyonu (2.14);



Iyodür söz konusu olduğunda ise 2.15' te belirtilen reaksiyon söz konusudur;



Halojen reaktantlar için liç koşulları Çizelge 2.4 'de gösterilmiştir (Aylmore, 2005).

Çizelge 2.5: Çeşitli halojenlerin liç koşulları, çalışma pH aralıkları ve oluşturdukları altın kompleksleri (Aylmore, 2005).

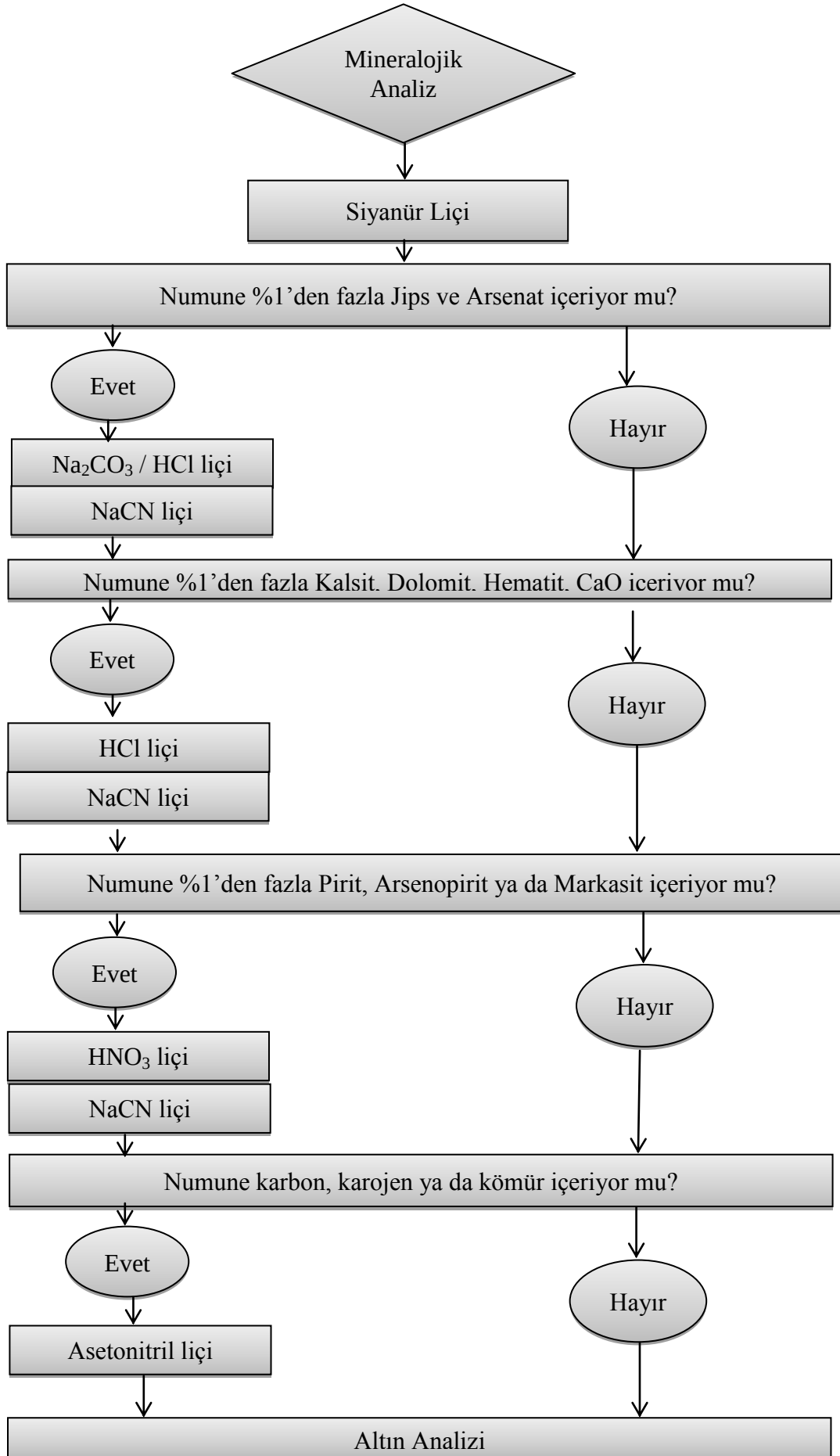
Kimyasal	Ligand	Oksidant	Altın Kompleksi	Liç Kondüsyonları	pH
Klorür	Cl^-	$\text{Cl}_2 / \text{HClO}$	AuCl_4^-	5-10 g/L Cl 5-10 g/L NaCl	<3
Bromür	Br^-	Br_2	AuBr_4^-	2-5 gr/L Br 0-10 g/L NaBr	5-8
Iyodür	I^-	I_2	AuI_2^-	1 g/L I 9 g/L NaI	5-9

2.5.7 Altın cevherleri için tanımlayıcı liç tekniği

Tanımlayıcı liç tekniği (Diagnostic Leaching Techque) Anglo American Research Laboratories (AARL) tarafından altın cevherlerinin mineralojik özelliklerinin saptanması için geliştirilmiş bir sistematiktir (Lorenzen, 1995).

Bu çözündürme sistemi seri olarak gerçekleştirilen çözündürme işlemlerinin her birinde birbirinden daha güçlü asitlerin kullanıldığı ve her asit liçi sonunda ara siyanür liçi deneylerinin yapıldığı basit, ucuz ve kullanışlı ancak zahmetli ve vakit alan bir metottur (Armstrong ve diğ., 1992).

Çizelge 2.5' de görüldüğü üzere, farklı solüsyonlar farklı mineral matrikslerini çözmekte kullanılmaktadır. Bu nedenle, tanımlayıcı liçi tek ve sıralı olarak işleyen bir metot değildir, altın cevherinin kimyasal ve mineralojik özelliklerine bağlı olarak modifiye edilmesi gerekmektedir (Lorenzen, 1995.; Celep ve ark., 2008.; Malhotra ve ark., 1993). Şekil 2.6' da tanımlama liçine uygulanabilecek basamaklardan bazıları metodoloji olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Tanımlama liçi metodolojisi (Lorenzen, 1995).

Çizelge 2.6: Tanımlama liçinde kullanılan çözücüler ve çözdükleri mineral tipleri (Celep ve ark., 2008)

Liç Solüsyonu	Çözünen Mineral Türleri
NaCN	Altın
NaCO	Jipsum ve Arsenatlar
HCl	Kalsit, Dolomite, Galen, Pirotie
HCl/SnCl ₂	Hematite, Kalsi, Ferritite
H ₂ SO ₄	Cu – Zn Sulfit mineralleri
FeCl ₃	Sfalerit
HNO ₃	Pirit, Markasit, Arsenopirit
Oksalik asit	Okside silikatlar
HF	Silikatlar
Asetonitril	Karbon üzerine absorblanmış altın

Günümüzde farklı mineralojik teknikler altın cevherlerinin mineralojisinin araştırılmasında kullanılmaktadır, bunlar arasında optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron mikroprob analizi (EMPA), proton X-ışını emisyonu(PIXE), dinamik ikincil iyon kütle spektrometrisi (D-SIMS) sayılabilir (Marsden, 2006, Lorenzen, 1995). Bu cihaz odaklı teknolojik yöntemler karşılaştırıldığında tanımlayıcı liçi tekniği analitik anlamda altının farklı mineral fazlarındaki dağılımını göstermesi yönünden kullanışlı, pratik ve kabul görmüş bir metoddur (Lorenzen, 1995).

Literatürde tanımlayıcı liç metodu üzerine yapılmış çalışmalar;

Lorenzen ve van Deventer (1993); tanımlayıcı liç metodu ile direkt siyanür liçiyle %1.3 – 2.4 arası verim gösteren refrakter altın cevherlerini tanımlamak için kullanmamış ve nitrik asit ve sülfürik asit ile selektif mineral çözündürülmesi sonucunda %95'lere kadar altın verimini çıkartmışlardır.

Teagu ve diğ. (1998); %5.9 pirotit, %0.9 pirit, %1.3 arsenopirit içeren flotasyon konsantreleri üzerine tanımlayıcı liç çalışmaları yapmışlar ve altının büyük bir bölümünün pirit içerisinde hapsediğini bildirmişlerdir. Henley ve diğ. (2000), yüksek tenörlü (37 ppm) serbest ve altın-gümüşlü tellurit cevherlerine tanımlayıcı liç testleri uygulayarak, altının cevher içindeki dağılımı gözlemlemiş, deneyler sonucu altının %77'si serbest, %22'si kalaverit ile birlikte ve %1 den azıda Hessite ve Petzit ile ilişkili bulunmuştur.

Celep ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada, Kaletaş altın numunesinin refrakterlik özelliklerini tanımlayıcı liç metodu ile incelemiş ve Kaletaş cevherinde yüksek miktarda karbonat, oksit ve sülfütlü yapının yanında az miktarda silikatlı mineral yapılarına rastlamışlardır (Çizelge 2.7). Daha önceli çalışmalarda Kaletaş numunesi ile direkt siyanür liçinde %50-%67 oranında verim sağlanırken, kavurma ön işlemi uygulandığından bu verim %80'e çıkmıştır (Alp vd., 2003; Oktay vd., 2001).

Çizelge 2.7: Kaletaş altın cevherinin kimyasal ve mineralojik özellikleri (Celep ve diğ., 2008)

Mineral	%	Element	g/t
SiO ₂	54,89	Au	6,8
Al ₂ O ₃	4,88	Ag	1,2
Fe ₂ O ₃	2,38	As	3,88
CaO	17,86	Cu	281,0
MgO	0,30	Zn	242,0
Na ₂ O	0,09	Pb	359,0
K ₂ O	0,14	Co	16,1
TiO ₂	0,09	Sr	223,7
P ₂ O ₅	0,52	Sb	101,9
MnO	0,03	Zr	17,9
Cr ₂ O ₃	0,02	Ni	46,0
C	3,75	Cd	2,1

Çizelge 2.8: Kaletaş cevherine uygulanan tanımlayıcı liç basamakları (Celep ve diğ., 2008)

İşlem Basamağı	Kullanılan Çözücü	Liç Parametreleri	Konsantrasyon	Çözünen Mineraller
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
1. Asit Liçi	HCl	K/S=2:1, 8saat, 60C	12%	Kalsit, Dolomit, Galen, Hematit, Pirit
2. Asit Liçi	H ₂ SO ₄	K/S=2:1, 5saat, 80C	48%	Cu-Zn sülfidler, Nabit pirit
4. Asit Liçi	HNO ₃	K/S=2:1, 6saat, 60C	33%	Pirit, Markasit, Arsenopirit
5. Asit Liçi	HF	K/S=2:1, 8saat	20%	Silikatlar
Sıyırma	Asetonitril + NaCN	K/S=2:1, 8saat	%40 + 10 g/L	Karbon üzerine absorbe olmuş Au

Celep ve diğ., (2005), yüksek tenörlü (Au 15g/t, Ag 220 g/t) Akoluk (Ordu) altın cevherinde tanımlayıcı liç deneyleri gerçekleştirmiştir. Direkt siyanür liçi testlerinde 38 µm altı tane boyutunda altın ve gümüş verimleri sırasıyla %47 ve %20 iken HCl,

H₂SO₄, FeCl₃ ve HNO₃ liçi sonunda altın ve gümüş verimleri sırasıyla %98 ve %99.5'lere ulaşmıştır.

Çizelge 2.9: Akoluk cevherinin kimyasal ve mineralojik özellikleri (Celep ve diğ, 2005)

Mineral	%	Element	g/t
SiO ₂	52,15	Au	15
Al ₂ O ₃	4,71	Ag	220
Fe ₂ O ₃	1,28	As	261,8
CaO	0,14	Cu	472,7
MgO	0,07	Zn	> 10000
Na ₂ O	0,04	Pb	4283,9
K ₂ O	0,38	Hg	> 100
TiO ₂	0,8	Sr	3087,9
P ₂ O ₅	0,01	Sb	> 2000
MnO	0,01	Mo	12,6
Cr ₂ O ₃	0,001	Ni	6
Ba	17,1	V	16
S	6,89	Zr	40,7
C	0,05	Cd	62,7

Çizelge 2.10: Akoluk cevherinde uygulanan tanımlayıcı liç basamakları (Celep ve diğ, 2005)

İşlem Basamağı	Kullanılan Çözücü	Liç Parametreleri	Konsantrasyon	Çözünen Mineraller
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
1. Asit Liçi	HCl	K/S=2:1, 8saat, 60C	12%	Kalsit, Dolomit, Galen, Hematit, Pirit
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
2. Asit Liçi	H ₂ SO ₄	K/S=2:1, 5saat, 80C	48%	Cu-Zn sülfidler, Nabit pirit
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
3. Asit Liçi	FeCl ₃ + HCl	K/S=2:1, 8saat, 95C	100g/L + 2 M	Sfalerit, Galen, Tetrahedr,t
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
4. Asit Liçi	HNO ₃	K/S=2:1, 6saat, 60C	33%	Pirit, Markasit, Arsenopirit
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au
5. Asit Liçi	HF	K/S=2:1, 8saat	20%	Silikatlar
Siyanür Liçi	NaCN	24 saat, pH10.5	1,5 g/L	Au

2.6 Refrakter Altın Cevherine Uygulanan Oksidatif Ön-İşlemler

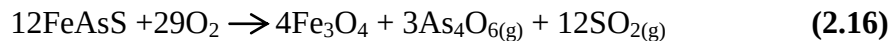
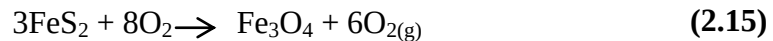
Refrakter altın cevherlerinde altının çözünme verimini arttırmak için uygulanan oksidatif prosesler sülfürlü, karbonlu yapılara sahip mineraller ile tellüridli altın cevherlerinde hidrometalurjik olarak işlenişinde kullanılan yöntemlerdir. Geleneksel altın liçinde düşük çözünme verimliliği ve/veya ekonomik olmayan koşullar gösterebilen bu tür cevherlerde direkt siyanür liçi yapılmamasının nedenleri şu şekildedir;

1. Altın gang mineral içinde kapanımlar halindedir.
2. Altın yüksek siyanür tüketime neden olan minerallerle birlikte bulunur.
3. Altın liç sırasından adsorpsiyona neden olan karbonlu yapılarla beraber bulunur.
4. Yukarıda nedenlerin kombinasyonunun gerçekleşmesi durumunda (Marsheden, 2006).

Refrakter altın cevherlerine uygulanan oksidatif ön işlemler aşağıda açıklanmıştır.

2.6.1 Kavurma

Oksitleyici kavurma sülfürlü refrakter cevher ve konsantrelerin oksidasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Kavurma yöntemi genel olarak 450 – 820 °C aralığında ve akışkan yataklı fırınlarda ise 550 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir oksidasyon reaksiyonudur (Wright, 1961; Thomas ve Cole, 2005). Kavurma işleminin aşamaları cevherin özelliklerine göre değişiklik gösterebilmektedir; örneğin; piritik cevherler için tek aşamalı kavurma işlemi kullanılırken, arsenopirit içeren cevherlerde ise iki aşamalı kavurma uygulanabilmektedir. Bu durumda ilk aşamada arsenik, 425°C gibi düşük sıcaklıklarda arsenik trioksit (As_2O_3) olarak uzaklaştırılmaktadır. Arsenik gazları zararlı olduğundan bu gazın salınımı yasaktır (Schraufnagel, 1983). İkinci aşamada ise sıcaklık 600-700°C'lere yükseltilmektedir. Kavurma boyunca meydana gelen tepkimeler 2.15, 2.16 ve 2.17 reaksiyonlarında gösterilmiştir;





Asd Reaksiyonlarda görüldüğü üzere, düşük arsenik içeren içeren manyetitce zengin bir yan ürün oluşmaktadır. İkinci aşamada bu manyetit, oksitleyici atmosferik şartlarda hematite dönüşmektedir (Komnitsas ve Pooley., 1989).

Kavurma bir çok yönden dezavantajları bulunan bir prosesdir; proses yüksek enerji tüketimi gerektirdiğinden pahalıdır, ve proses sonucu ortaya çıkan zehirli gazların tutulması prosese ayrı bir maliyet getirmektedir. Ayrıca yüksek sülfür içeren cevherlerin beslenmesi durumunda sülfürik asit üretiminde gözlenmektedir (Iglesias ve Carranza, 1994).

Sülfürlü cevherlerin oksidasyon reaksiyonları bilindiği üzere ekzotermiktir ve çevrelerine ısı yayarlar ve çeşitli minerallerin farklı sıcaklıklarda oksitlendiği de göz önüne alınırsa kavurma ünitelerinde sıcaklık kontrolü sorunları ortaya çıkabilir. Yüksek sıcaklıklarda minerallerin eriyerek altını kuşatması sonucu siyanür liçinde altın veriminin düştüğü görülmüştür (Arriagada ve Osseo-Asare, 1984; Swash ve Ellis, 1986; Grimsey ve Aylmore., 1990).

2.6.2 Klorinasyon

Karbon ve sülfürlü refrakter minerallerin siyanür liçi öncesi oksidasyonunda hipoklorit kullanımı ve USBM'in çalışmalarından hipokloritin elektrokimyasal olarak üretilmesi umut vaadedici bulunmuştur (Arslan, 2012).

Karbonlu altın cevherlerinin siyanür liçi öncesi kullanılan klorinasyon işlemi 1960'ların sonlarında geliştirilmiş ve 1971'den itibaren Nevada'da iki tesiste kullanılmış ve bu sayede karbonlu yapıdan kaynaklanan preg-robbing etkisi ortadan kaldırılmıştır. Klorit tüketimi 30 ile 50 kg/t arasında değişen proseslerde sülfid oranının artmasıyla bu tüketim 100kg/t'lara çıkarak ekonomik olmayan seviyelere ulaşmıştır (Dunne, 2012).

Klorinasyon ile sülfür oksidasyonu gerçekleştirilebilmekte fakat bu durum ekonomik olmamaktadır. Piritten kaynaklanan %1 sülfid sülfürü içeren bir cevherde klorit tüketimi yaklaşık olarak 82kg/t gibi yüksek değerlere ulaşmaktadır. Aynı orandaki

sülfür miktarı pirotitten kaynaklandığında ise tüketim 100 kg/t'un üzerinde olmaktadır (Marshden, 2006).

2.6.3 Basınç oksidasyonu

Oksijenin oksitleyici olarak kullanıldığı ve yüksek basınçlarda asidik veya alkali ortamlarda refrakter altın cevherlerinin oksidasyonunda kullanılan kavurmanın çevresel etkiler nedeniyle izabeciler tarafından uygulanan ceza maddeleri sonucu, basınç oksidasyonu popülerleşmeye başlamıştır (Amankwah, 2005).

Alkali ortamlarda yapılan basınç oksidasyonu, karbonatlı cevherlere uygulanmaktadır (Amankwah, 2005).

Sülfürlü mineraller söz konusu olduğunda bu tür minerallerin sülfat türlerine oksitlenmesi sağlanırken, aynı zamanda elementer sülfür ve jarositin oluşumunu engellemek için oksidasyon sıcaklığı 160°C üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra yüksek arsenik ve demir içeriği bulunan cevherlerde skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşumu nedeniyle arseniğe bağlı pasivasyonun önüne geçilmekte ve siyanür tüketimini arttıran demir iyonları herhangi başka bir işlem gerektirmeden sistemden uzaklaştırılmış olmaktadır (Malsden, 2005, Weir ve Berezowsky, 1991).

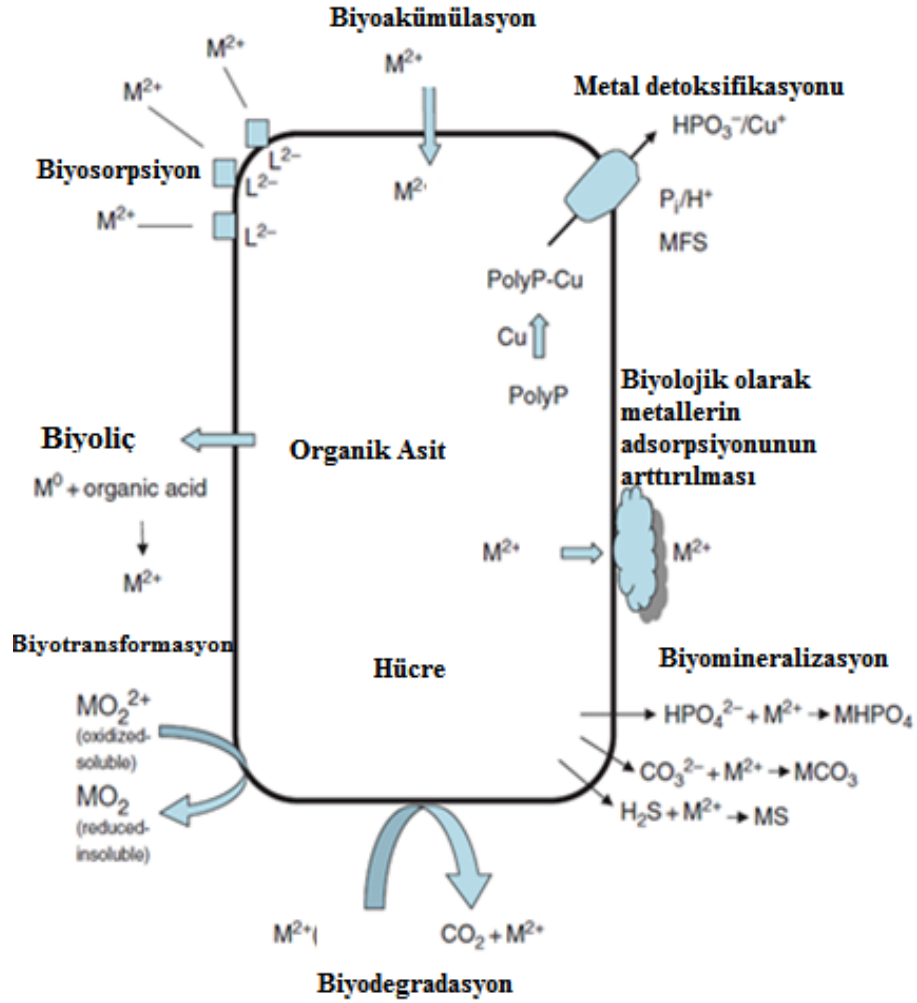
2.6.4 Biyooksidasyon

Biyomadencilik, metalik cevher ve konsantrelerinden değerli metallerin biyoteknolojik yöntemler kullanılarak kazanımını sağlayan ve geleneksel fiziksel ve/veya kimyasal cevher hazırlama yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen zenginleştirme proseslerinin genel adıdır (Rawlings ve diğ., 2007).

Biyoteknolojinin Maden Sektöründeki uygulama ve araştırma alanı olan biyomadencilik 1950'li yıllardan bu yana hızla gelişmekte olup, başta altın ve gümüş madenciliği olmak üzere birçok değerli metallerin sülfürlü minerallerden kazanımında, dünya çapında endüstriyel uygulamalara sahiptir (Rawlings ve diğ., 2007).

Biyolojik prosesler biyoliç, biyooksidasyon, biyoflotasyon yanı sıra maden atıklarının temizlenmesini içerir. Şekil. 2.7'de bu proseslerinin temelini oluşturan mikroorganizma – metal ilişkileri gösterilmiştir (Lloyd ve diğ., 2005).

Biyooksidasyon siyanür liçi öncesi refrakter altın cevherlerinin oksidasyonunda kullanılan alternatif bir hidrometalurjik ön işlemdir (Johnson, 2014a).



Şekil 2.7: Madencilik sektöründe biyolojik uygulamaların temelini oluşturan biyolojik ilişkiler (Lloyd ve diğ., 2005).

2.6.4.1 Asidofilik mikroorganizmalar

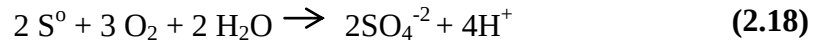
Mikrobiyolojinin en önemli amaçlarından biri hayatın sınırlarını öğrenmek ve buralardaki yaşamın mekanizmasını çözmeye çalışarak onu anlamaya çalışmaktır. Bu nedenle kısa bir süre önceye kadar hayatın olamayacağı ekstrem ortamları aramak ve bu ekstrem çevrelerde bir habitatın varlığına ulaşmak büyük bir önem arz etmektedir (Amills, 2011).

Bu anlamda, ekstremofillerin üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde 1970' li senelerde Brock ve çalışma arkadaşlarının Yellowstone Ulusal Park'ındaki volkanik

özellik gösteren yerlerden, yüksek sıcaklıklarda yaptıkları izolasyon çalışmalarına ve Brierley'in hiper-termofilik sülfür okside edici mikroorganizmaları aynı bölgeden izolasyonuna dayanmaktadır (Brock, 1995; Brierley, 1973).

Tüm ekstrem ekosistemlerin içerisinde asidik ekosistemler, genellikle çevre kaynaklı pH azalmasından ziyade mikrobiyal metabolizmanın bir sonucu olması ile ayrılmaktadır. Bu asidik ekosistemlerin iki temel kökeni vardır;

1. Volkanik Aktivite; asidite elemental sülfürün mikrobiyolojik olarak oksidasyonu sonucu gerçekleşir ve volkanik gazların oluşmasına neden olur.



2. Diğer bir ortamsa madencilik aktivitelerine bağlı metalce zengin bölgelerdir. Kömür ve metal madenciliği sonucunda sülfürlü mineraller açığa çıkarak su ve oksijenle karşılaşarak, mikrobiyal gelişmeye uygun bir hale gelirler (Amills, 2011, Johnson, 2003).

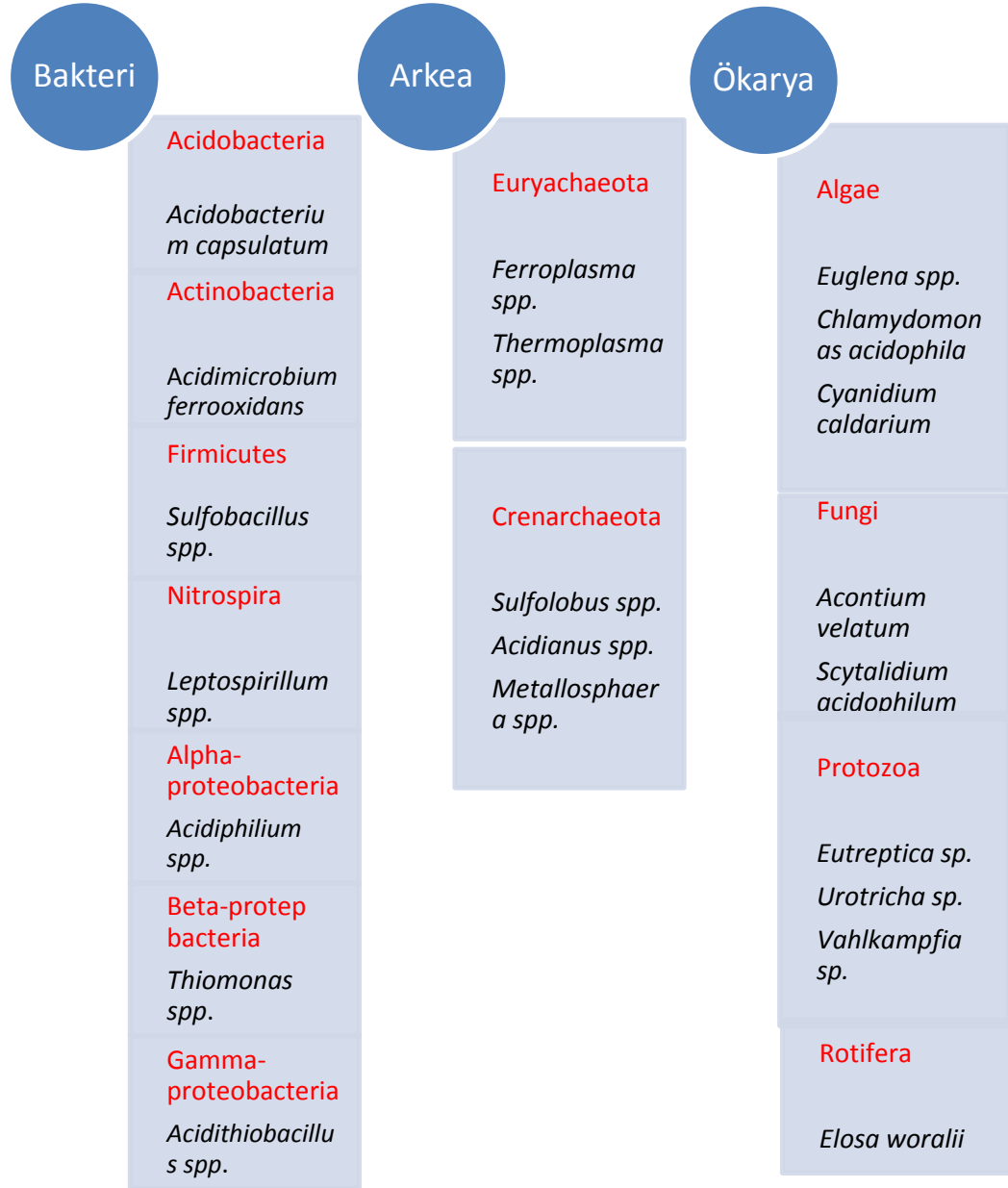
Asidofilik mikroorganizmaların filogeni ve fizyolojileri özellikle son yıllarda çalışılmıştır (Schippers, 2007; Johnson, 2007; Johnson vd., 2008). Asidofilik mikroorganizmalar bulundukları çevrenin pH'sına göre;

1. Ekstrem asidofiller pH 3 ve altı
2. Orta dereceli Asidofiller pH 3- 5 aralığında
3. Asit-tolere edici mikroorganizmalar pH 5 ve civarı optimum koşullar olsada, daha düşük pH'larda da aktivite gösterebilen organizmalardır.

Asidofilik mikroorganizmaların filogenetik çeşitliliğine ilişkin çalışmalar son yıllarda detaylı olarak çalışmıştır. Asidofillerin büyük çoğunluğunu bakteri ve arkea türlerin oluşturduğu görülmektedir. Bununla birlikte daha az sayı da olsa da tek ve çok hücreli ökaryotlar, algler, mantarlar, protoza ve rotifer türlerine, bu tarz ortamlarda rastlanmaktadır (Johnson, 2008). Şekil 2.8' de bu türlere örnekler gösterilmiştir.

Cevher hazırlama proseslerinde kullanılan mikrobiyal çeşitlilik belirli türlerle sınırlıdır. Yüksek asit konsantrasyonu, sülfür ve demirin enerji kaynağı olarak

kullanılması ve bu yapıların çevrelerindeki mineral yapılarından gelmesinden ötürü ortam koşullarının ağır olması mikrobiyal çeşitliliği daraltmaktadır (Norris, 2007).



Şekil 2.8: Cevher hazırlama sektörünün kullanılan asidofilik mikroorganizmalara örnekler (Johnson, 2008).

Günümüz cevher hazırlama sektöründe kullanılan mikroorganizmalar aktivite gösterdikleri ortam sıcaklığına göre sınıflandırılmışlardır.

Mezofilik organizmalar; 30 – 40 °C aralığında optimum bir sıcaklığa gerek duyan mikroorganizmalardır.

Acidithiobacillus ferrooxidans izole edilen ilk demir oksitleyici bakteri olması, bunun yanısıra sülfür oksitleme yeteneğinin olmasından dolayı liç çalışmaları açısından çok detaylı olarak çalışılan bakteri türüdür (Tuovinen ve diğ., 1972). *At. ferrooxidans* gram negatif, kemolitotrofik ve fakültatif anaerop olup 0,5 – 1 µm çapında ve 1,5 – 2 µm uzunluğunda çubuk (rod) şekilli bir bakteridir (Kelly, 1989; Johnson, 2013). Aerobik ortamda demir ve sülfürü okside ederek oksijeni elektron alıcısı olarak kullanan bakteri, anaerobik koşullar altında ferrik demiri elektron vericisi olarak kullanarak sülfürü elektron alıcısı olarak kullanır (Johnson, 2013). Önceleri Doelle'nin 1975'te yaptığı çalışmalarda, bu bakterinin glukozu karbon ve enerji kaynağı olarak kullandığı ve heterotrofik olarak büyüebildiği not edilmiş olmasına rağmen, bu durumun kültür kontaminasyonu sonucu gerçekleştiği, *At. ferrooxidans* türünün organik yapıların olduğu ortamda simbiyotik bir ilişki kurarak fakültatif heterotorof *At. acidophilus* türü bakterilerle birlikte bulunduğu ortaya çıkmıştır (Alkestya, 1980; Guay ve Peterson, 1975; Harrison ve diğ., 1980).

Acidithiobacillus thiooxidans gram negatif, kısa çubuk şekilli ve morfolojik olarak *At. ferrooxidans*'a benzer özellikler gösteren bu mikroorganizma türü enerji kaynağı olarak sadece elementer sülfür ve diğer sülfür bileşiklerini kullanabilmektedir. Biyoliç ve/veya biyooksidasyon sırasında sülfürlü bileşikler oksitleyerek sülfürik asit oluşturmaları ve buna bağlı olarak pH değerini düşürmesi nedeniyle proste önemli bir yere sahiptir (Hutchins ve diğ., 1986).

Leptospirillum ferrooxidans, gram negatif, kemolitotrof, demir oksitleyici spiral şekilli bir bakteridir (Harrison ve Norris, 1985). *Leptospirillum ferrooxidans*'ın demir oksitleme özelliği *At. ferrooxidans*'a benzer olduğunu ilk olarak Eccleston ve arkadaşları tarafından ortaya konulmuş ve Fe^{+2} olan ilgilerinin daha yüksek olduğu ve Fe^{+3} ün toksik etkisine karşı daha dayanıklı olduğu not edilmiştir. Bununla birlikte sonra ki çalışmalarda *L. ferrooxidans* türü bakterilerin bakıra daha az toleransı olduğu gözlemlenmiştir (Eccleston ve diğ., 1985). Yapılan çalışmalarda *L. ferrooxidans* türü mikroorganizmaların *At. ferrooxidans* türü mikroorganizmalara oranla baskın olduğu ve bu durumunda Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı ve buna bağlı redoks potansiyellerinden kaynaklandığı saptanmıştır (Norris ve diğ., 1988, Hansford, 1997; Rawlings ve diğ., 1999). Bu durumun büyük bir olasılıkla nedeni *At. ferrooxidans* türü bakterilerin liç başlangıcında Fe^{+3} toksisitesi düşükken piritin çözünmesini

hızlıca başlatması bu sırada *L. ferrooxidans* türü bakterilerinden ortam koşullarına alışmasını beklemektedir, nitekim her iki bakterinin pirit çözme hızları aynı olsa da metal toleransı farklılıkları nedeniyle liç mikro-ekosisteminde bir süksesyon gerçekleşecektir (Norris ve diğ., 1982).

Orta Dereceli Termofiller; 50°C sıcaklıklarda sülfürlü mineraller üzerinde gelişebilen mikroorganizmalardır. Fe^{+2} yi oksitlemelerinin yanısıra, maya özütü (yeast extract) varlığında daha hızlı gelişmektedirler.

Aslında mezofilik bakterilerin aktivite gösterdiği sıcaklıklar ve orta dereceli termofillerin aktivite gösterdiği sıcaklıklar arasında aslında bariz bir farklılık yoktur. Örneğin, *At. caldus* ve *Acidimicrobium ferrooxidans* türü orta dereceli termofilik mikroorganizmalar 25°C'den 55°C sıcaklıklara kadar aktivite gösterebilmektedir. Fakat orta dereceli termofillerin genel olarak CO₂ fiksasyon yeteneği düşüktür. (Deveci, 2001)

Bu nedenden ötürü ortamdaki CO₂ miktarının artırılması, maya özütü ilavesi ve *Acidimicrobium ferrooxidans* gibi heterotrofik bakterilerle birlikte gelişmesi kolay olacaktır (Clack vd., 1996). Bu tür bakterilerin Sulfobacilli türleri heterotrofik bir şekilde gelişme gösterebilir ve demir ve sülfürün yanısıra, oksijensiz ortamlarda organik yapılar üzerinde de büyüebilmektedirler (Deveci, 2001; Akçıl ve Deveci, 2008).

Sulfobacillus genusunun tanımlama türü olan *Sb. thermosulfidooxidans* orta dereceli termofilik bir mikroorganizma olmasının yanında gram pozitif olup spor oluşturabilmektedir (Golovacheva vd., 1979).

Termofiller; gelişmeleri için optimum sıcaklık 65 ile 85°C arasında olan mikroorganizmalardır, bir çoğu arkeadır. Kalkopritin bakır liçinin yüksek sıcaklıklarda başarılı olması arkealara olan ilgiyi daha da arttırmış, biyoreaktörlerin daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasının araştırılmasını sağlamıştır (Norris, 1997).

Laboratuvar ve pilot ölçekli yapılan HIOX prosesi ve BioCop prosesi çalışmaları sonucunda yüksek sıcaklıklarda Sulfobacillus türü mikroorganizmalara rastlandığı ve bunlarında arasında baskın olarak *Metallosphaera spp.* ve *Acidianus spp.* türleri olduğu görülmüştür (Dew ve diğ., 1999; d'Hugues ve diğ., 2002).

2.6.4.2 Biyolojik olarak metal çözünme reaksiyonları

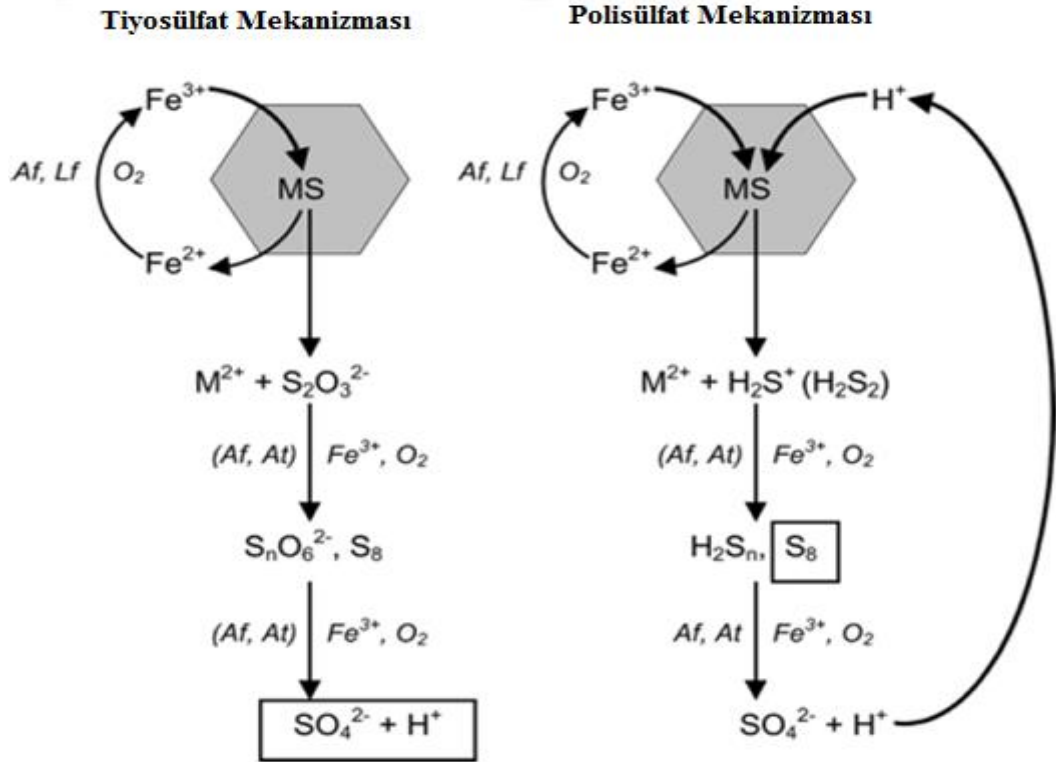
Hayatın en temel ön koşulu enerji değişiminin gerçekleşmesi için gerekli olan redox potansiyelindeki farklılıklardır. Bu durum enerji akışının sağlanmasına ve biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. Hücrelerin bir çoğu organik yapıları kendi yakıtları olarak kullanır, kimyasal bir terim olarak aslında bu organik yapılar elektron vericilerdir. Bu elektron vericilerin oksidasyonu O_2 varlığında ya da daha genel bir tanımla solunumla gerçekleşmektedir, ve bunun sonucunda hücre büyümesi için gerekli olan CO_2 ve H_2O ve elektronlar formunda enerji üretilir. Bu enerji ATP olarak bilinen enerji taşıyıcılarınca depolanır. Kemolitototrof olarak bilinen bir grup mikroorganizma ise enerjilerini mineraller üzerinden sağlamaktadırlar (Jerez, 2009).

Dünya üzerinde ilk biyoliç/biyooksidasyon tesisinin kuruluşu bu bakteri türlerinin pirit ve sülfürlü diğer baz metalleri çözebildiğinin keşfinden 20 yıl sonra (Kennecott Bakır Madeni ve Utah Bingham Kanyon Madeni ve daha sonrasında New Meksiko' da Chino Madeni) gerçekleşmiştir (Temple, KL., 1951; Bryner, LC., 1958). Günümüzde biyoliç ve biyooksidasyon sülfürlü minerallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir metot olmakla birlikte, yapılan son çalışmalarda *At. ferrooxidans* türü bakterilerce oksitli lateritik nikel cevherlerinde zenginleştirilebildiği görülmüştür (Johnson, B., 2014a).

Günümüz maden sektöründe biyoliç ve biyooksidasyon proseslerinde kullanılan mikroorganizmalar Asidofilik kemototroflar'dır. Asidofilik mikroorganizmalar, *At. ferrooxidans*, *At. ferridurans*, *At. thiooxidans* *L. ferrooxidans* vd., ototrofik olarak ferrous demiri (Fe^{+2}), elemental sülfürü (S^0) ve indirgenmiş sülfür formlarını okside ederek ferrik (Fe^{+3}) demir ve sülfürik asit oluşturarak mineral çözünmesini sağlarlar. Sülfürlü minerallerin mikroorganizmalarca asitli solüsyonlarda oksidasyonu, çözünmeleri uzun yıllar detaylı olarak çalışılmış bir konudur (Crundwell, 2003; Tributsch, 2007; Schipper, 1999). Bu çalışmalar sonucunda iki farklı mekanizmanın metal sulfitlerinin çözünmesini kontrol ettiği görülmüştür; tiyosülfat ve polisülfat mekanizması.

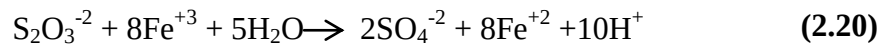
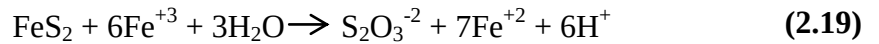
Şekil 2.9' da görüldüğü gibi genel olarak her iki mekanizmada da, çözünme proton (iyon) saldırılarının ve oksidasyon prosesinin kombinasyonu şeklinde

gerçekleşmektedir. Reaksiyon mekanizmasının yolu mineral türüne bağlıdır (Schipers ve diğ., 1999; Sand ve diğ., 2001).



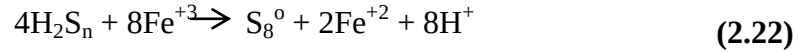
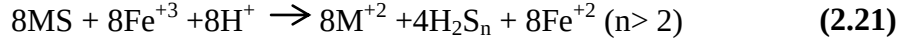
Şekil 2.9: Metal sülfitlerin çözünme reaksiyonları (Schipers ve diğ.).

Pirit, molibdenit ve tungsten gibi metal sülfidler yalnızca ferrik demirin varlığı ile okside olur ve oksidasyon reaksiyonu sırasında sülfür ve metal arasındaki bağ ardarda 6 elektron oksidasyon basamağı gerçekleşir Şekil 2.9'da tiyosulfat mekanizmasında görüldüğü üzere son basamakta tiyosülfat serbest kalır. Bu gruptaki minerallere Asitte Çözünmeyen Metal Sülfidler denmektedir (Luther, 1987; Moses ve diğ., 1987; Schippers ve diğ., 1996). Piritin çözünme reaksiyonu;

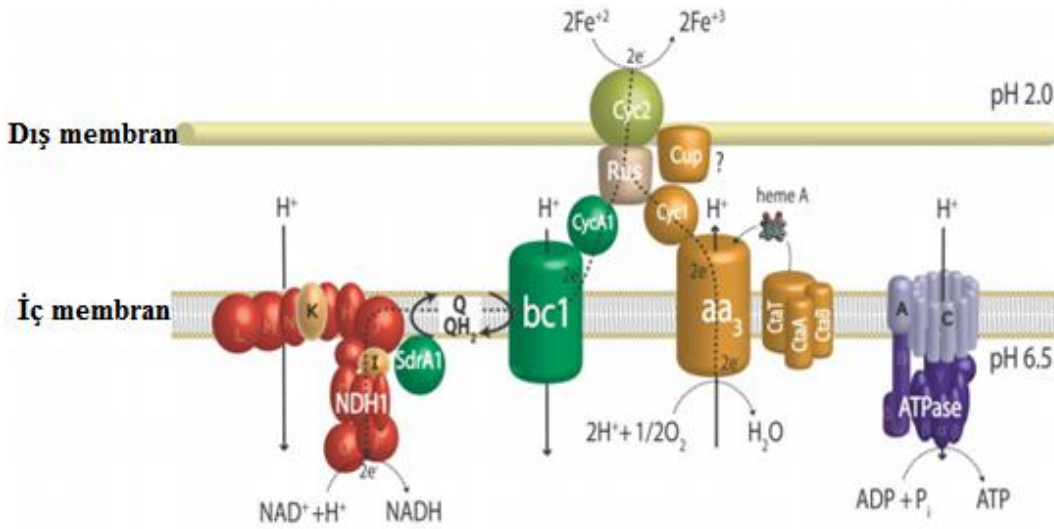


Diğer taraftan Sfalerit, Galen, Arsenopirit ve Kalkopirit ve benzeri mineraller ferrik demir ve proton saldırısıyla çözünürler. Bu gruptaki metal sülfidlerde metal ve sülfür arasındaki kimyasal bağ proton saldırısıyla kırılabilir, ve iki proton bağlanmasıyla H₂S oluşur. Aynı zamanda, ferrik demir varlığında bu oksidasyon reaksiyonu tek basamağa inebilmektedir. H₂S ve benzer serbest sülfür bileşikleri spontan olarak

daha yüksek polisülfid bileşiklerine oksitlendiğinden, bu mekanizma Polisülfid Mekanizması olarak bilinir ve mineraller Asitte Çözünen Metal Sülfidler olarak adlandırılır (Steudel, 1996; Schippers vd, 1999). 2.21 ve 2.22’ de genel çözünme reaksiyonları gösterilmiştir;



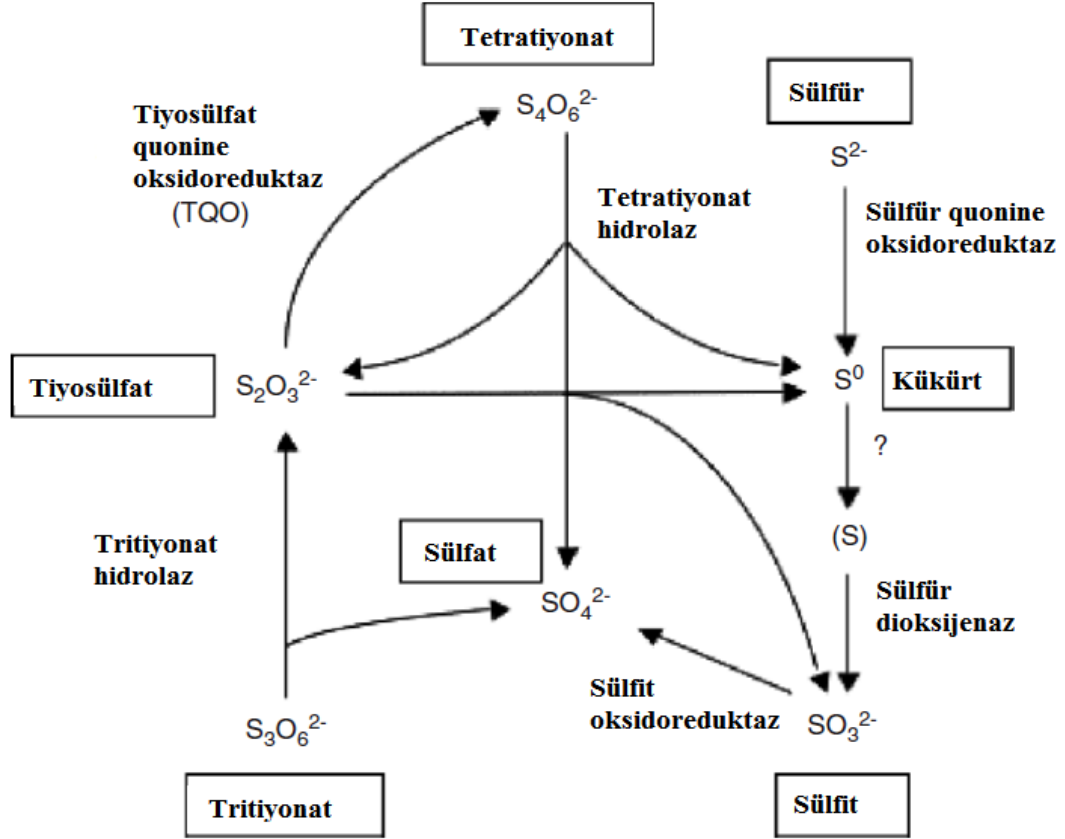
At. ferrooxidans tarafından ferrous demirin oksidasyonu Şekil 2.10’ da gösterildiği üzere hücre membranlarında yokuş yukarı “up hill” ve yokuş aşağı “down hill” iz yolları olarak devam eder. Yokuş aşağı iz yolunda, elektronlar ferrous demirden biyolojik olarak koparılır ve hücre membranındaki elektron taşıyıcılarıyla hücre dışından, oksijenle bağlanıp su oluşturacağı sitoplazmaya kadar iletilir. (Homes, 2007). CO₂ ve N₂ fiksasyonu ve diğer anabolik prosesleri için NADPH ve NADH üretmek zorundadır. Bu durumda Fe(II)/Fe(III) çiftinin redoks potansiyeli pH 2’de +0.77 V olduğundan pH 7’deki -0,32 V’luk NAD(P)/NAD(P)H çiftinin redoks potansiyelinden çok daha yüksek olduğundan elektronlar yokuş yukarı itilmelidir (Homes, 2007).



Şekil 2.10: *At. ferrooxidans* türü bakterilerde Fe(II) oksidasyonunun modeli (Quatrini, 2009).

At. ferrooxidans’in çeşitli enzimleri sülfür ve indirgenmiş diğer sülfürlü bileşikleri okside etmek için evrimleşmiştir (Holmes, 2007). Tiyol grubu bulunduran dış membran proteini, elementer sülfürü periplazmik alana taşır ve sülfite oksitler (Silver

ve Lungdren, 1968; Rohwerder ve Sand, 2003; Rohwerder ve diğ., 2003). Sülfıt bileşiği ise sülfıt oksidoredüktaz enzimi ile sülfata oksitlenir (Vestal ve Lungdren, 1971). Sülfür metabolizması Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



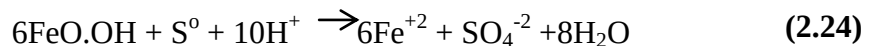
Şekil 2.11: *At. ferrooxidans* türü bakterilerde sülfür oksidasyonunun modeli; (Holmes,2007).

Johnson ve diğ., 2013 yılında yaptıkları çalışmalarda *At. ferrooxidans* türü bakterilerin anaerobik koşullarda elemental S⁰u elektron alıcısı ve ferric (Fe⁺³) demirde elektron vericisi olarak kullanabildiğini göstermiş ve bunu lateritik cevherleri ingirgeyici mineral çözündürme reaksiyonlarında kullanmıştır (Johnson vd, 2013).

Oksijenin olmadığı bu ortamda ferrik demir ingirgenmesinin reaksiyonu;



ve okside ferrik demir minerali olan götün biyoingirgeyici çözünme reaksiyonu;



Refrakter cevher veya konsantrelerin biyooksidasyon /biyoliç üzerine araştırmalar;

Araştırmacılar yukarıda anlatılan temel bilgiler üzerine mikrobiyal işleyiş, proses geliştirme ve sorun giderme üzerine yoğunlaşmışlardır.

Komnitas ve Pooley (1990) yüksek altın tenörlü (27 g/t) ve yüksek Fe ve As içerikli (%38,5 ve %13,1) sülfürlü refrakter altın konsantrelerinin biyooksidasyonunda arsenik çözünmesini incelemiş ve optimum arsenik çözünmesinin 390-430 mV referans aralığında gerçekteştiğini, katı oranının artmasının pirit ve arsenopirit oksidasyonun azalttığını ve tam tersi durumda ise arsenopirit oksidasyonunun artmasıyla verimin azalması ve demir ve gümüş jarositlerinin yüksek siyanür tüketimine neden olduğunu göstermişlerdir.

Miller ve Hansford (1992), refrakter pirit ve arsenopirit konsantrelerinin biyooksidasyonunda minerallerin içinde hapsolmuş altının serbest kalmasının büyük ölçüde arsenik oksidasyonu ile ilişkili olduğu ve bu durumun altının arsenopirit ile birlikte bulunmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Clark ve Norris (1996), pirit ve arsenopirit konsantrelerinin mezofilik, orta ve yüksek derecede termofilik kültürlerce oksidasyonunu incelemiş ve düşük pülpte katı oranında sıcaklığın artmasıyla oksidasyon hızının arttığını vurgulamışlardır.

Groudev ve diğ. (1996), piritli refrakter altın cevherlerinde önce sülfürlü mineral oksidasyonu ve ardından oksitlenmiş cevheri farklı bakteri suşlarından elde ettiği amino asitler ve tiyosülfat ile alkali çözeltide liç etmişlerdir.

Hallberg ve diğ. (1996), mezofilik ve termofilik bakteri kültürlerinin arsenik dayanımlarını araştırmıştır ve bunun sonucunda mezofilik türlerin termofilik türlere oranla arsenik iyonlarına karşı daha dayanıklı olduğunu göstermişlerdir.

Sandström ve Petersson (1997), mezofilik, orta dereceli, termofilik ve termofilik bakteri kültürleriyle kompleks çinko ve altın içeren sülfürlü bir cevherin biyooksidasyonunu çalışmışlar ve çinko kazanımı olarak en yüksek çözünme verimini (%96 – 98) termofilik bakteri kültüründe gözlemlemişlerdir.

Ubaladini ve diğ. (1997), refrakter arsenopirit cevheri üzerinde yüksek siyanür konsantrasyonunda – 74 µm ve -38 µm boyutlarında liç yapmış ve %55’lerde bir kazanım elde edebilmişlerdir. Cevherin mezofilik bakteri kültürüyle biyooksidasyonu sonucu siyanür liçine sokulmasıyla altın verimi %96’ya çıkmıştır.

Wei ve diğ. (1997), düşük tenörlü çift refrakter altın cevheri üzerinde öncelikle ön flotasyon zenginleştirmesi sonrası 31g/t altın tenörlü ve %10 Fe, %9 S ve %2,72 As içeren flotasyon konsantresi elde etmişlerdir. Flotasyon konsantresine direkt siyanür liçi uyguladıklarında altın verimi %40 olarak elde edilmiş, biyooksidasyon sonucu bu verim %76’ya çıkmıştır. Verimin bu seviyeyi geçememesinin nedeni olarak cevherin killi yapısı ve karbonlu malzeme içeriğiyle açıklanmışlardır.

Acevedo ve diğ., 1998, yüksek miktarda enarjit (%41) ve pirit (%43) içeren altın konsantresinin biyooksidasyonunda ortama karbondioksit verilmesinin metal çözünmesinin arttırdığını saptamışlardır.

Fowler ve Crundwell (1998), araştırmaları sonucunda, Fe(II) iyonu konsantrasyonlarının Fe(III) iyon konsantrasyonlarından daha yüksek olması durumunda, *At. ferrooxidans*’ın Fe(III) ile kimyasal oksidasyonu sayesinde sfaleritin yüzeyinde oluşan sülfür tabakasının uzaklaştırıldığını ve Zn liç verimin arttırıldığını bildirmişlerdir.

Nyashamu ve diğ. (1999), biyooksidasyonda çözünmüş arsenik bileşiklerini incelemiş ve arseniğin %80’inin As(III) olarak bulunduğunu ve oksidasyonunun ferrik demir varlığında hızlandırıldığını göstermişlerdir.

Sedelnikova ve diğ., (1999), arsenik içeren refrakter altın konsantrelerinin biyooksidasyonunda Fe/As oranının etkisini araştırmış ve biyooksidasyon sonrası oksitlenmiş kararlı arsenik bileşiklerini saptamışlardır.

Deng ve diğ., (2000)., düşük tenörlü refrakter altın cevherlerinin biyooksidasyon hızını arttırmaya yönelik çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda farklı metal iyonlarının konsantrasyonlarını ve yüzey gerilimi düşürme amacıyla farklı kimyasalların etkisini araştırmış ve bunun sonucunda liç süresinde azalmalar gözlemlenmiştir.

Ubaladini ve diğ. (2000), direkt siyanür liçinde %20 altın çözünme verimi veren ve piritit içeren refrakter altın cevherlerinin biyooksidasyonu sonunda siyanür tüketimini azaltarak altın çözünme verimini %90'lara çıkartmışlardır.

Rojas-Chapana ve Tributich (2000), sistein aminoasiti başta olmak üzere farklı sülfür-bazlı aminoasitlerin pirit biyooksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Pirit ve Sistein aminoasiti arasındaki ilişkiyi elektrokimyasal olarak takip etmiş ve bu modifikasyonun oksidasyon hızını arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Chandrababba ve diğ. (2002), kademeli olarak pülpte katı oranının arttırılmasının liç hızına olan etkisini incelemiş ve direkt siyanür liçinde %38 Au ve %63 Ag verimi veren cevherde biyooksidasyon sonrası %85 Au ve %98 Ag çözünme verimlerine ulaşmıştır.

Acevedo ve diğ. (2004), termofilik *Sulfolobus metallicus* kültürü ile piritli refrakter altın cevherlerinin biyooksidasyonunda en uygun katı oranını ve tane boyutunu belirlemek için çalışmalar yapmışlardır.

Amankwah ve diğ. (2005), çift refrakter altın cevherlerin iki aşamalı bakteriyel oksidasyon işlemi uygulamışlardır. İlk aşamada mezofilik karışık kültürle sülfürlü minerallerin oksidasyonunu sağlamış ve altın verimini %81'e çıkartmış ve ikinci aşamada ise *Streptomyces setonii* bakteri kültürüyle cevherdeki karbonlu malzemenin bozunmasını sağlayarak altın verimini iki aşama sonucunda %94,7'ye çıkarmışlardır.

Astudillo ve Acevedo (2008), termofilik *S. metallicus* kültürünün yüksek pülpte katı oranına adaptasyonu üzerine çalışmalar yapmışlar ve katı oranını %30'lara kadar yükseltmişlerdir.

Dave ve diğ. (2008), refrakter cevherlerinin biyooksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada *At. ferrooxidans* kültürünün arsenit, arsenat, çinko, bakır ve nikel gibi metal iyonlarına karşı dirençlerini incelemişlerdir.

Schippers ve diğ. (2008), sülfürlü flotasyon artıklarından elde edilen 9,49 g/t Au ve 87,1 g/t Ag içeren konsantrelere karışık mezofilik bakteri kültürü ile biyooksidasyon

deneyleri yapmış ve verimleri sırasıyla %56'dan %97'ye ve gümüş için %18'den %50'ye yükseltmişlerdir.

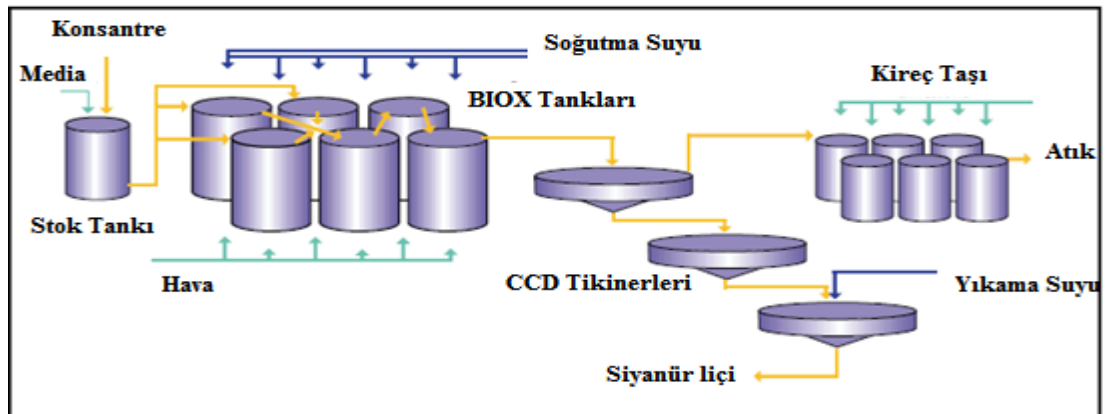
He ve diğ. (2009), sistein aminoasidinin *Acidithiobacillus caldus* kültürü varlığında Ni-Cu sülfür ve marmatit biyoliçine olan etkisini incelemişler ve bunun sonucunda reaksiyon hızının Ni-Cu cevherlerinde arttığını fakat marmatit söz konusu olduğunda reaksiyon hızında azalma görüldüğünü bildirmişlerdir.

Çiftçi ve Akçıl (2013), İliç altın madeni numunelerinde mezofillik, orta dereceli termofilik ve yüksek termofilik mikrobiyal kültürlerle biyooksidasyon çalışmaları gerçekleştirmiş farklı pülpte katı oranlarının (%5, %10, %20) biyooksidasyon verimliliğine olan etkisini araştırmışlardır. Direkt siyanür liçinde %42 altın verimi gösteren numune biyooksidasyon deneylerin sonunda %97'lere ulaşmışlardır.

2.6.4.3 Endüstriyel biyolojik prosesler

Günümüzde piritk/arsenopiritk refrakter altın cevherlerinin ya da konsantrelerinin karıştırılmalı tanklar biyooksidasyonunda başta BIOX prosesi olmak üzere BacTech ve Mintek-Bactech prosesleri kullanılmaktadır (Rawlings vd., 2003).

BIOX prosesi, ilk olarak Gencor Proses Araştırma Şirketi tarafından 1970'lerin sonlarında geliştirilmiş olup, 1986 yılında Fairview madeninde ilk endüstriyel tesisi uygulaması gerçekleştirilmiştir (van Aswegen vd., 1988). Gencor Proses Araştırma Şirketi 1998 yılında Gold Fields Ltd. tarafından alınmış ve günümüzde Biomin Technologies Ltd. tarafından işletilmektedir.

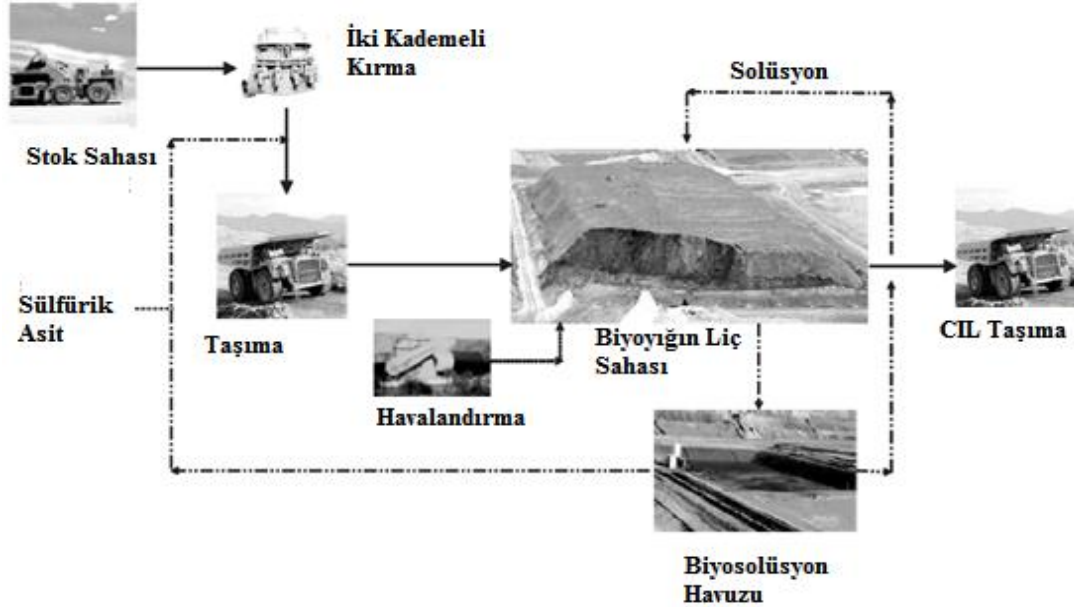


Şekil 2.12: BIOX prosesi akım şeması

BIOX prosesi genel olarak, paralel olarak işletilen üç birincil ve bunu takiben seri halinde çalışan üç ikincil toplam altı adet eşit boyutta biyoreaktörden oluşmaktadır.

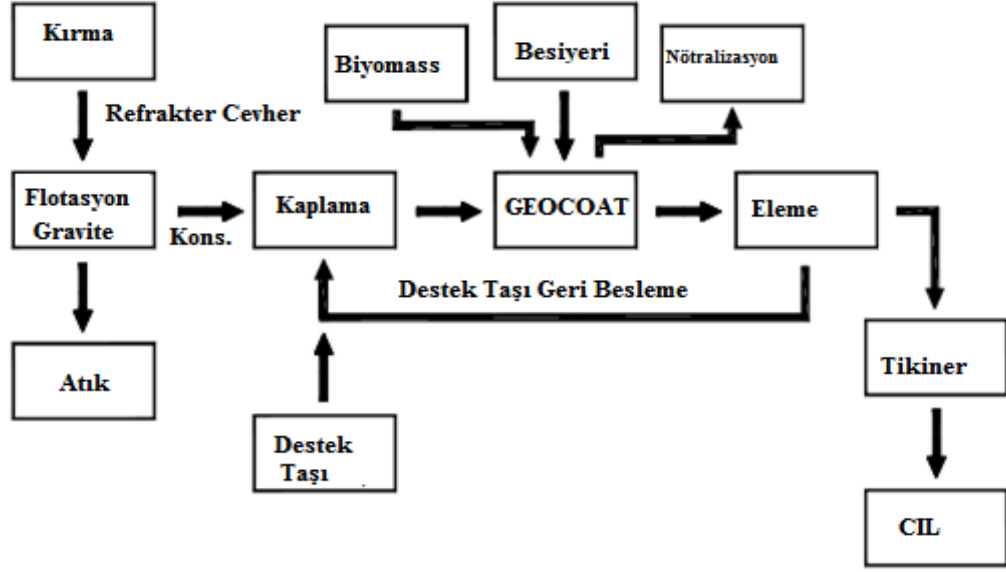
Proseste karışık mezofilik bakteri kültürü kullanılmakta ve proses 30 - 45°C sıcaklık aralığında çalıştırılmaktadır. BIOX prosesinde flotasyon konsantresinin tane boyutunun tamamı 150 µm altı ve d₈₀ tane boyutu ise 75 µm olacak şekilde öğütülmektedir. Tane boyutu proseste önemli bir parametredir, gereğinden daha büyük olması sülfid oksidasyonunu düşürürken ve %80'inin 20 µm altı olması ise şlama neden olacaktır. Stok tankından birincil BIOX tanklarına beslenen cevherin pülpte katı oranı %20'dir. Katı oranının belirlenmesinde oksijenin kütle transfer hızına bakılmaktadır. Düşük seviye sülfid miktarları söz konusu olduğunda daha yüksek katı oranında tesis çalıştırılabilmektedir (van Aswegen vd., 2007). Oksidasyonun büyük bir kısmı (%50-60) birincil reaktörlerde gerçekleşmektedir. Konsantrenin oksidasyon reaksiyonu ekzotermik olduğundan proseste sıcaklık kontrolünün sağlanması gereklidir ve reaktör içerisinde yerleştirilmiş bir dizi soğutma borusu aracılığıyla reaktör içi soğutulmaktadır (van Aswegen vd., 2007).

BIOPRO Newmont Madencilik Şirketi tarafından geliştirilmiş ve günümüzde Gold Quary madeni, Nevada'da uygulanmakta olan iri boyut biyo-yığın liçi prosesidir. Newmont bu yığın liçi teknolojisi ile düşük tenörlü (1-3 ppm Au) ve 1-2.5% oranında sülfidik refrakter altın cevherini liç etmektedir. Yığın liçine beslenen cevherin d₈₀ tane boyutu 19 mm' dir. (Logan, 2005)



Şekil 2.13: BIOPRO prosesi akım şeması (Logan, 2005)

GeoCOAT, refrakter altın konsantrelerinin biyooksidasyonunda kullanılan diğer bir yığın liçi prosesidir. Proseste sülfürlü flotasyon veya gravite konsantresi, maden artığı gibi değersiz mineralleri içeren kırılmış ve boyutlandırılmış destek kayacı üzerine pulp halinde püskürtülerek kaplanmaktadır. Proses refrakter sülfürlü altın konsantrelerinin biyooksidasyonu ve bakır, nikel, kobalt, çinko ve çok metalli ana metal konsantrelerinin biyoliçi için uygulanabilmektedir. (Harvey ve Bath, 2005).



Şekil 2.14: GEOCOAT prosesi akım şeması (Harvey ve Bath, 2005).



Şekil 2.15: GEOCOAT prosesini kullandığı Agnes altın madenin yığın liçi sahası (Harvey ve Bath, 2005).

GEOCOAT prosesinde destek kayacının tane boyutu genel olarak 6–25 mm arasındadır. Destek kayacına 0,5 mm'den daha az bir kalınlıkta kaplama gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon 60 ile 120 gün arasında tamamlanmaktadır. Oksitlenmiş cevherden ayrılan destek kayacı tekrar biyooksidasyon aşamasında kullanılır (Harley ve Bath, 2007).



şekil 2.16: GEOCOAT prosesinde destek taşların tromel elek ile yıkanıp ayrılması (Harvey ve Bath, 2005).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler İliç(Alacer Gold, Erzincan), Kışladağ(Tüprag, İzmir) ve Carlin(Newmont, Nevada, USA) altın madenlerinden sağlanmıştır. Numuneler sırasıyla IL, KD ve CAR olacak şekilde kodlanmıştır. Numuneler öncelikle çeneli ve konik kırıcı ile küçültülmüş daha sonra merdaneli kırıcı ile -2 mm altına indirilmiştir. Boyut küçültme sonunda harmanlanan ve polietilen torbalarda saklanan numuneler ve 125 gr.'lik numune örnekleri halinde bilezikli değirmende 30 saniye süre ile öğütülerek tamamı 106 μm altına indirilmiştir.

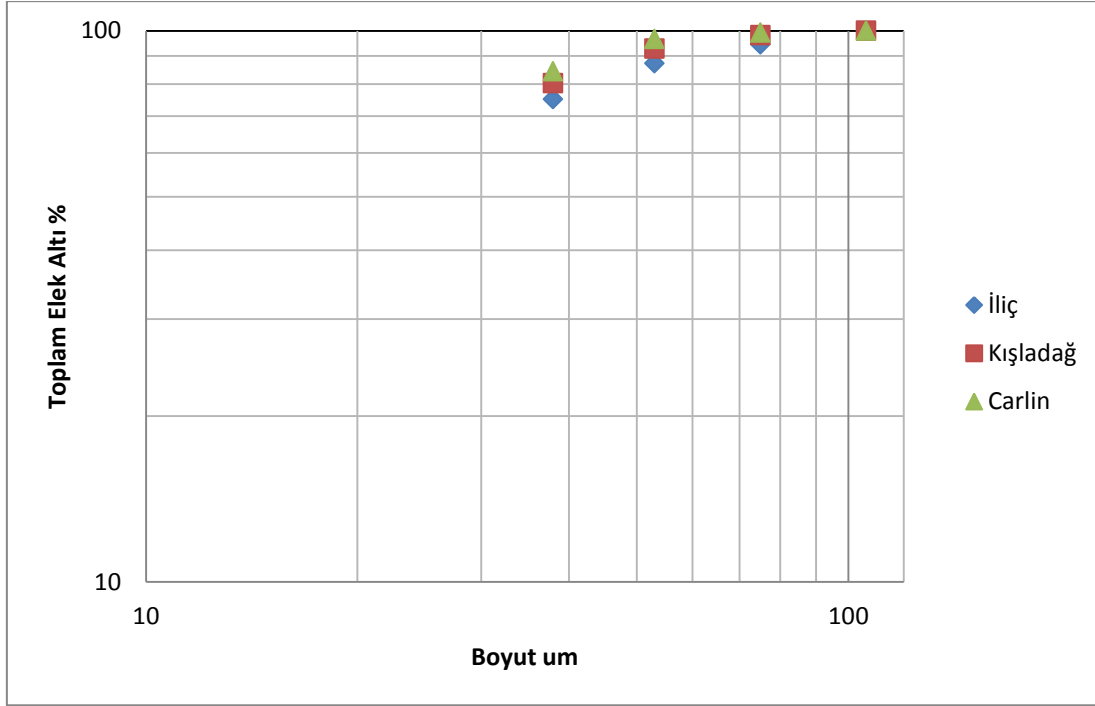
3.1.1 Boyut Dağılımı

Deneysel çalışmalarda kullanılan, 106 μm altı numunelerin boyut dağılımları Malvern 2000 tane boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. IL, KD ve CAR numunelerinin elek altı eğrileri Şekil 3.1'de ve tane boyutu dağılımları Çizelge 3.1-3.3' de verilmiştir.

İL ve KD altın numuneleri için $d_{(80)}$ değerleri sırasıyla 65 μm ve 53 μm ' iken. CAR cevheri için ise $d_{(80)}$ boyutu 53 μm 'dur.

Çizelge 3.1: İliç (IL) numunesine ait boyut dağılımı

Boyut, μm		Miktar, %	Toplam Elek Altı, %	Toplam Elek Üstü, %
	+106	3,6	100	3,6
-106	+75	11,1	96,4	14,7
-75	+53	12,2	85,3	26,9
-53	+38	6,6	73,1	33,5
-38		66,5	66,5	100
TOPLAM		100		



Şekil 3.1: İliç, Kışladağ ve Carlin cevherlerinin tane boyut dağılımı

Çizelge 3.2: Kışladağ (KD) numunesine ait boyut dağılımı

Boyut, µm		Miktar, %	Toplam Elek Altı, %	Toplam Elek Üstü, %
	+106	1,8	100	1,8
-106	+75	7,9	98,2	8,7
-75	+53	10,3	90,3	19,0
-53	+38	9,1	80,0	27,1
-38		70,9	70,9	100
TOPLAM		100		

Çizelge 3.3: Carlin (CAR) numunesine ait boyut dağılımı

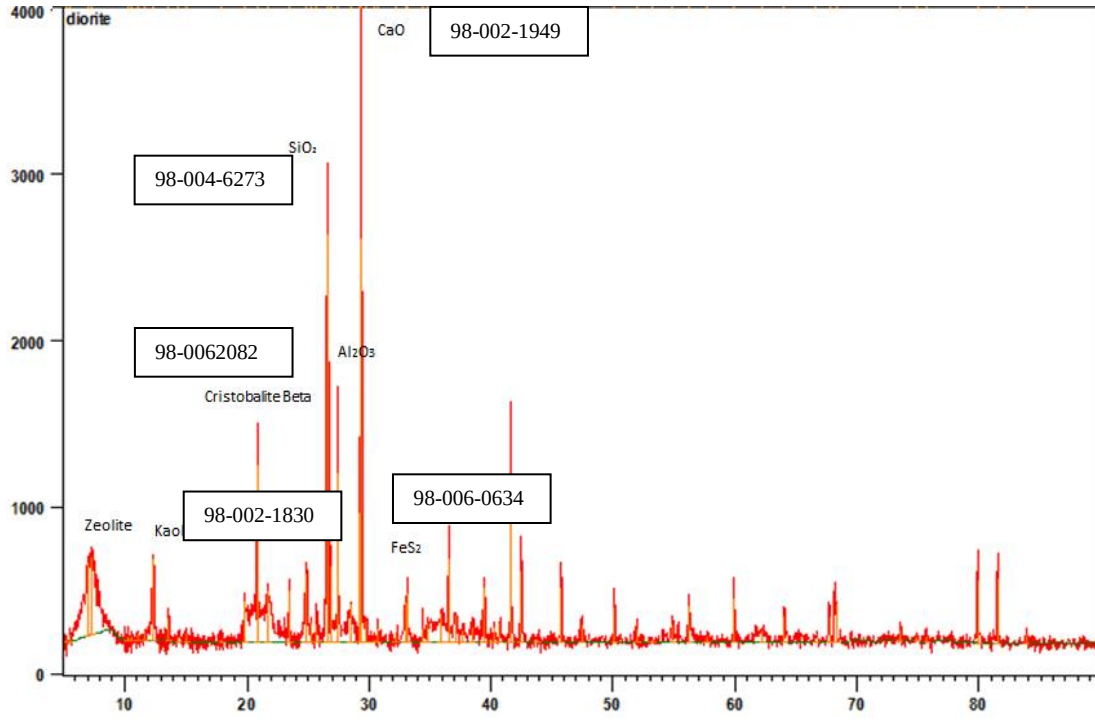
Boyut, µm		Miktar, %	Toplam Elek Altı, %	Toplam Elek Üs-tü, %
	+106	0,8	100	0,8
-106	+75	2,6	99,2	3,4
-75	+53	16,2	96,6	15,6
-53	+38	23,4	80,4	43
-38		57	57	100
TOPLAM		100		

3.1.2 Numunelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri

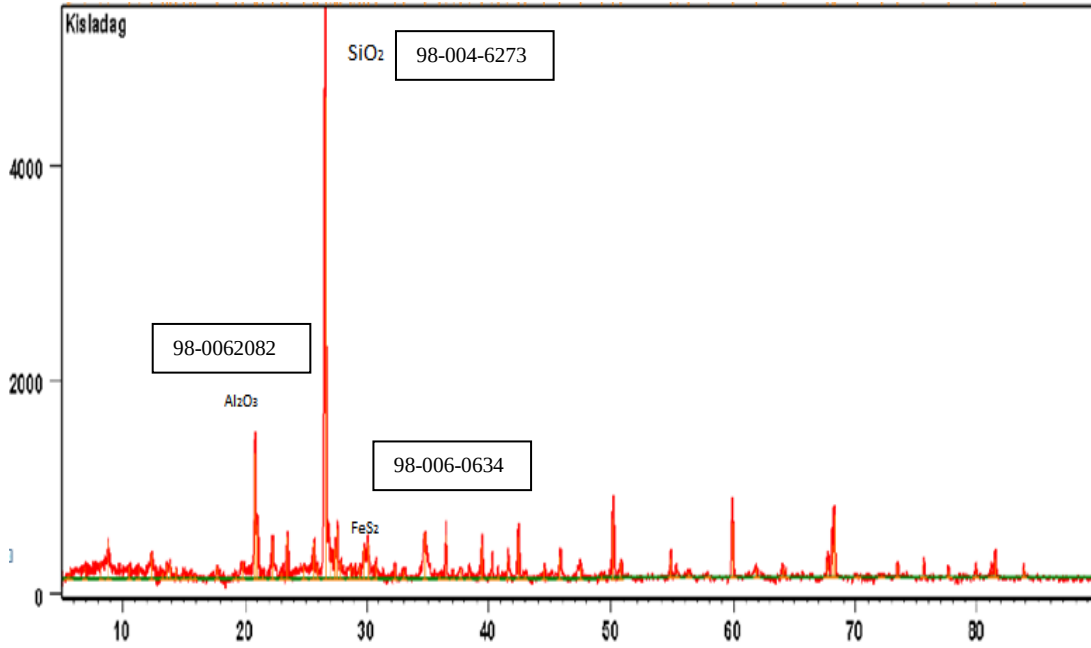
KD ve IL ait kimyasal ve mineralojik analizleri ALS Minerals, İzmir tarafından gerçekleştirilmiş olup, X-ray difraksiyonu paterni İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezinde alınmıştır. CAR altın numunesi Newmont Madencilik şirketi tarafından kimyasal ve mineralojik analizleriyle gönderilmiştir.

Çizelge 3.4: Numunelerin kimyasal analiz sonuçları

		İL	KD	CAR
Au	ppm	6,07	1,37	2,585
Ag	ppm	2,1	2,6	<3,0
Al	%	7,26	7,61	6,07
As	ppm	3200	255	2761
Ba	ppm	230	80	2890
Be	ppm	< 0,5	4	<2
Bi	ppm	6	16	
Ca	%	1,69	0,58	4,65
Cd	ppm	3	12,4	20
Co	ppm	22	11	10
Cr	ppm	122	203	96
Cu	ppm	337	105	79
Fe	%	4,34	3,81	3,08
Ga	ppm	20	20	
K	%	0,67	2,98	2,21
La	ppm	10	50	
Mg	%	0,36	0,92	2,23
Mn	ppm	4220	253	1613
Mo	ppm	11	104	<2
Na	%	0,05	0,55	0,04
Ni	ppm	87	27	78
P	ppm	960	1660	
Pb	ppm	55	41	<10
S	%	4,5	3,47	3,06
Sb	ppm	112	41	105
Sc	ppm	8	12	
Sr	ppm	70	808	35
Th	ppm	<20	20	
Ti	%	0,29	0,26	0,37
Tl	ppm	280	10	
U	ppm	<10	<10	
V	ppm	127	106	158
W	ppm	30	<10	
Zn	ppm	1925	2470	55



Şekil 3.2: İliç (İL) numunesinin XRD difrasyonu

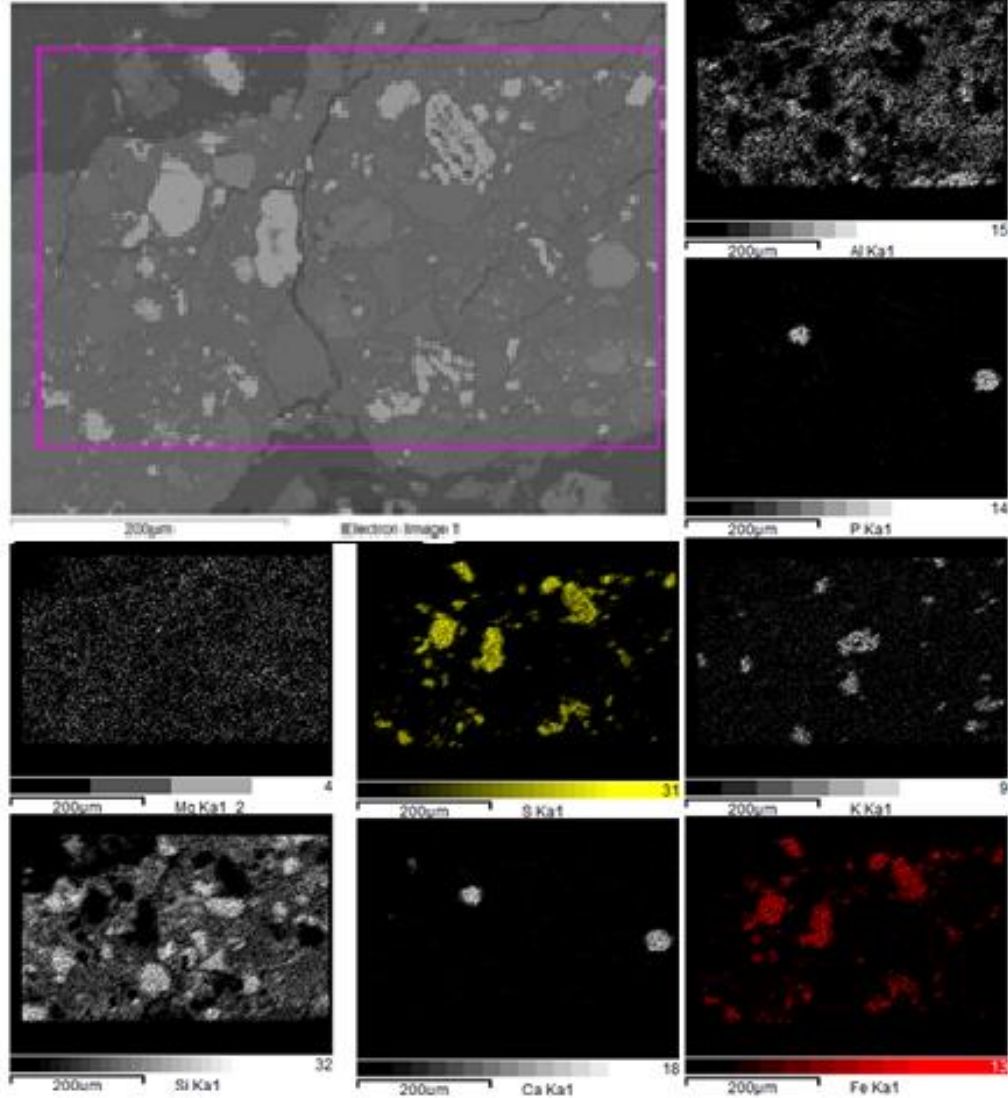


Şekil 3.3: Kışladağ (KD) numunesinin XRD difrasyonu

İL ve KD numunelerinde parlak kesit örnekleri hazırlanmış ve Şişecam Mineralojik Analiz Laboratuvarında JEOL marka JSM-6010LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve SEM' e bağlı X-act model enerji saçınımlı X-ışını spektrometresinde (EDS) incelenmiştir.

IL kodlu İliç numunesinin parlak kesitinde tespit edilen mineraller;

Pirit(FeS_2); Kil içerisinde dağılmış olup boyutları $70\ \mu\text{m}$ ' ye kadardır. Şekil 3.4 de IL numunesi parlak kesitinde kil içerisinde dağılmış pirit tanelerinin ışınal haritası ve Çizelge 3.5' de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.

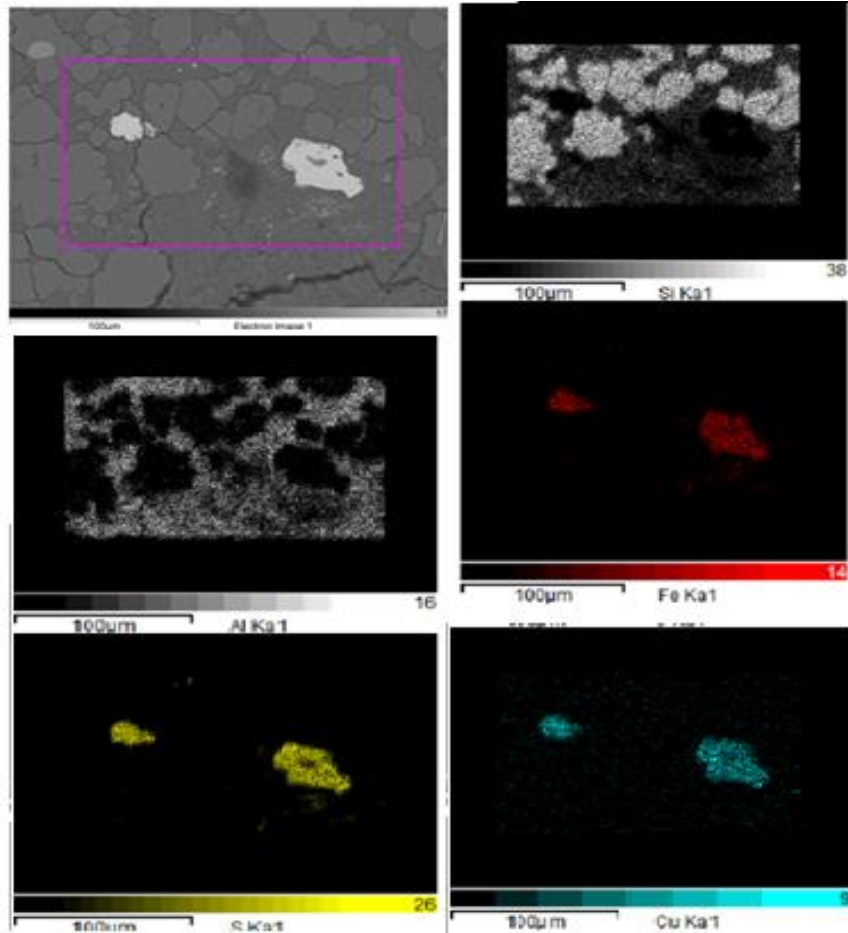


Şekil 3.4: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde pirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.5: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki pirit tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Ag	O
%	0.35	5.55	33.4	0.37	1.84	0.85	3.90	0.16	1.30	3.07	49.14

Kalkopirit (CuFeS_2); Kil içerisinde dağılmış olup boyutları $40\ \mu\text{m}$ 'ye kadardır. Şekil 3.5 de IL numunesi parlak kesitinde kil içerisinde dağılmış kalkopirit tanelerinin ışımsal haritası ve Çizelge 3.6' de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.

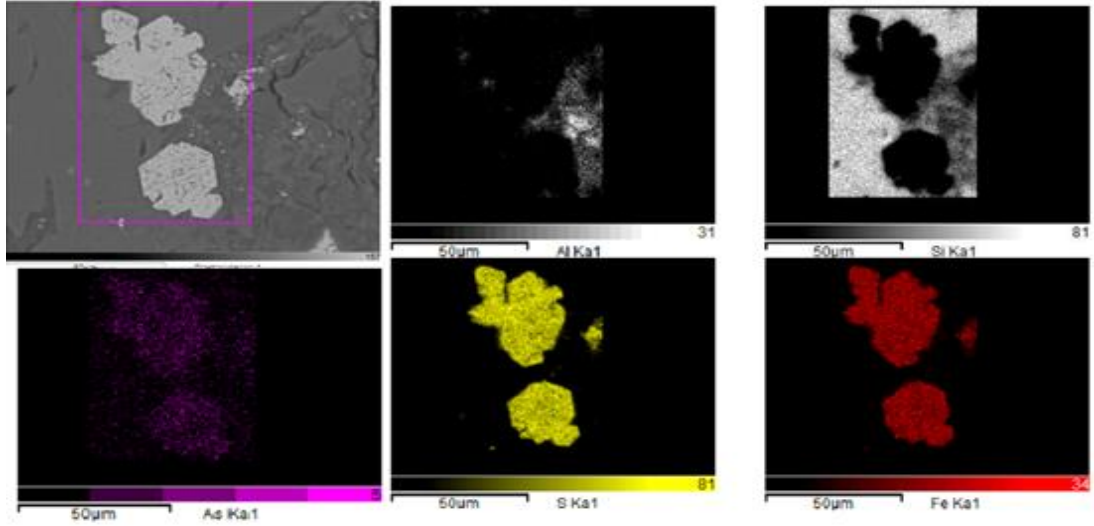


Şekil 3.5: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde kalkopirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.6: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki kalkopirit tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu	O
%	0.40	6.96	32.56	3.15	0.26	0.46	0.43	3.10	2.07	50.63

Arsenopirit (FeAsS); kuvars ile bağlı halde olup boyutu $30\ \mu\text{m}$ 'ye kadardır. Şekil 3.6 de IL numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağıntılı arsenopirit tanelerinin ışımsal haritası ve Çizelge 3.7' de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.

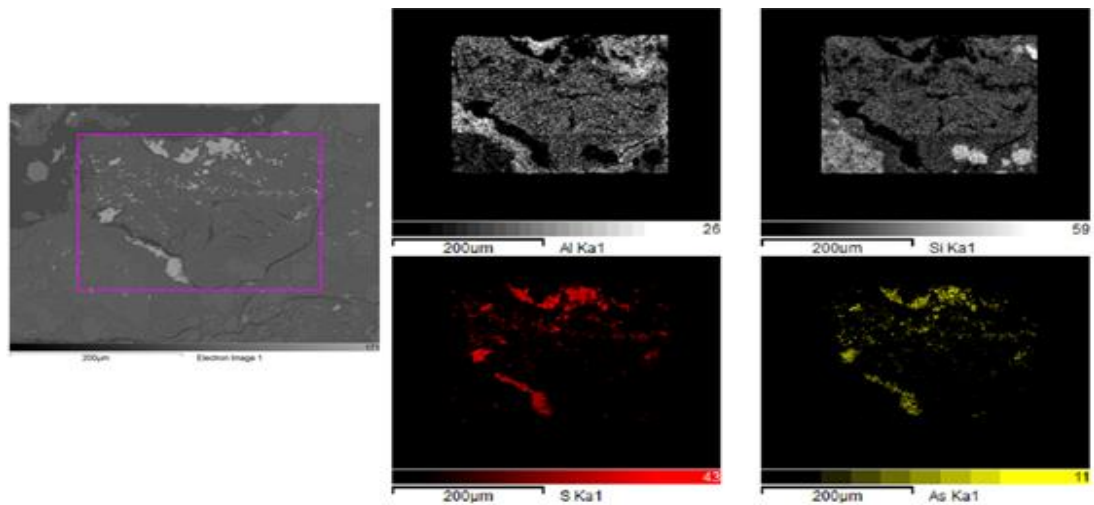


Şekil 3.6: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı arsenopirit tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.7: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı arsenopirit tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	As	O
%	1.32	19.73	15.00	0.14	0.10	11.36	0.94	51.41

Orpiment (As_2S_3); kil içerisinde bulunmakta olup boyutu $25\ \mu\text{m}$ ' ye kadardır. Şekil 3.7 de IL numunesi parlak kesitinde kil içerisinde dağılmış kalkopirit tanelerinin ışınal haritası ve Çizelge 3.8' de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.

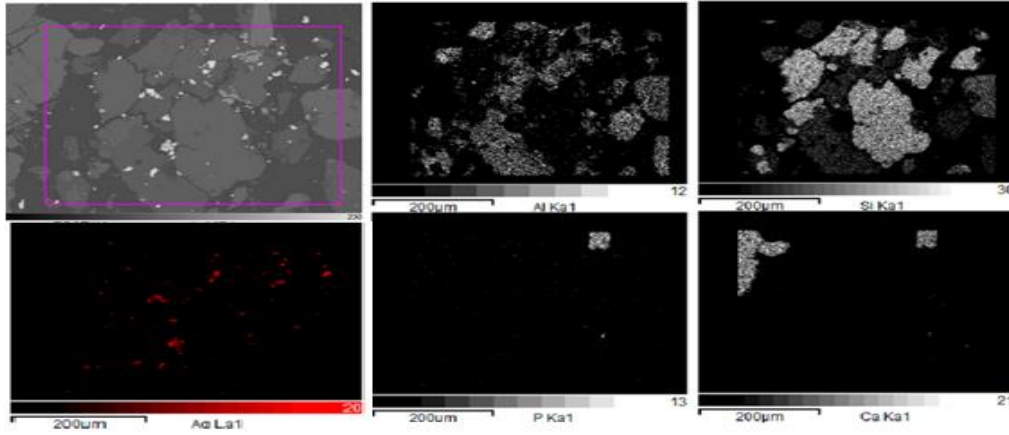


Şekil 3.7: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisinde orpiment tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.8: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki orpiment tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	As	O
%	1.03	9.41	24.80	5.69	0.13	0.16	0.68	0.53	0.28	8.23	49.06

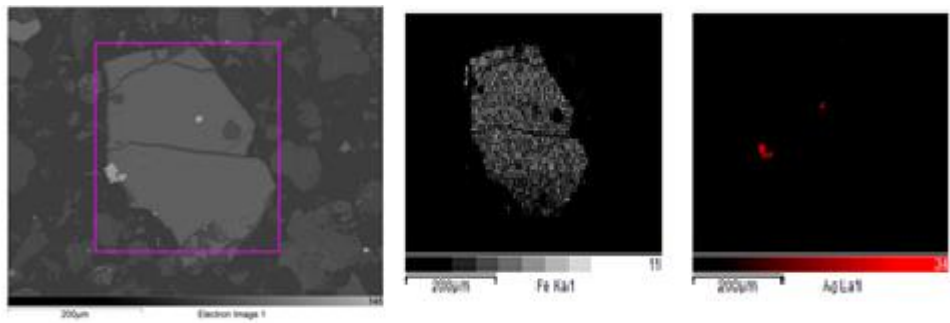
Gümüş (Ag); Kuvars ile bağlı olanların boyutu 15 μm ' ye kadar (Şekil3.8; Çizelge 3.9); Kromit ile bağlı olanların boyutu ise 40 μm ' ye kadardır kadar (Şekil3.9; Çizelge 3.10).



Şekil 3.8: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.9: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki orpiment tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Ag	O
%	0.35	5.55	33.46	0.37	1.84	0.85	3.90	0.16	1.30	3.07	49.14



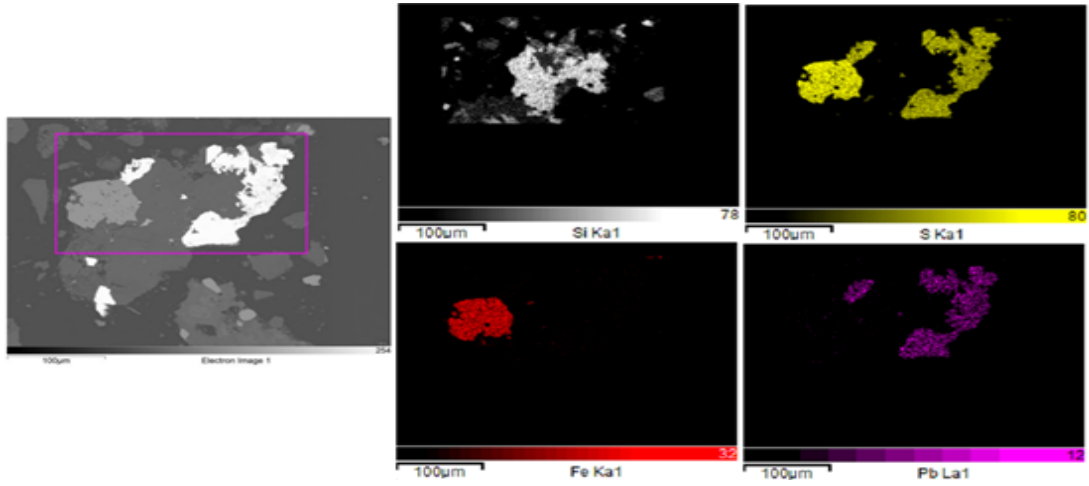
Şekil 3.9: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kromit ile bağlı gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.10: İliç (IL) numunesi parlak kesitinde kil içerisindeki orpiment tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ag	O
%	6.83	6.68	5.56	0.35	0.16	0.16	0.19	30.41	11.98	0.94	36.75

KD kodlu İliç numunesinin parlak kesitinde tespit edilen mineraller;

Pirit (FeS_2); Boyutu 200 μm ' ye kadar olan pirit genellikle serbest halde olup; kalker, K-feldspat, kuvars ve galen ile bağıntılıdır. . Şekil 3.10 de KD numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin ışımsal haritası ve Çizelge 3.11' de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.



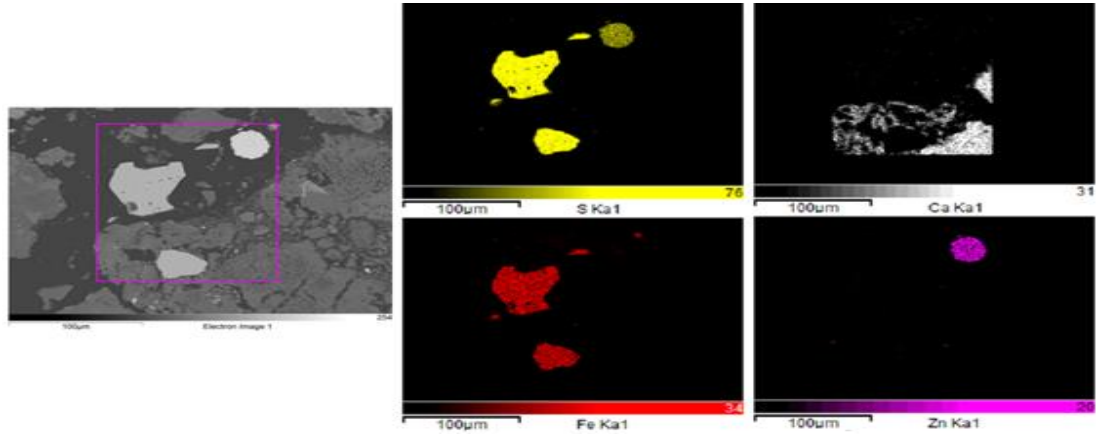
Şekil 3.10: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.11: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
%	0.92	4.09	15.18	10.63	0.56	0.18	5.00	0.49	21.39	41.56

Sfalerit (ZnS) ve Galen (PbS); ZnS boyutu 60 μm ' ye kadar olan serbest ve galen ile bağlı halde ki taneciklerden oluşmaktadır. Galen (PbS); boyutu 30 μm ' ye kadar olup pirit, kuvars, sfalerit ve K-feldspat ile bağlı haldedir. Şekil 3.11 de KD numunesi parlak kesitinde sfalerit ve galen tanelerinin ışımsal haritası ve Çizelge 3.12' de alanın

EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.

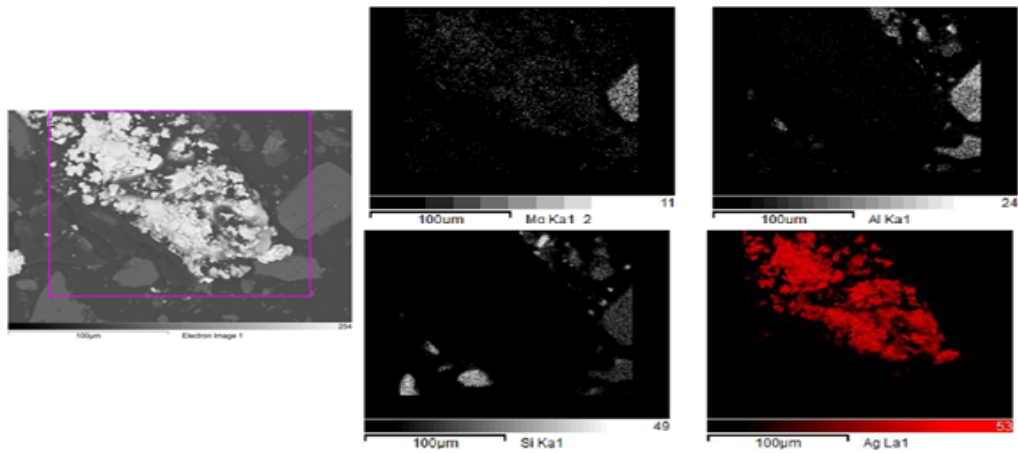


Şekil 3.11: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.12: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Zn	O
%	0.75	4.87	10.59	15.13	1.43	5.90	0.22	10.40	3.12	47.57

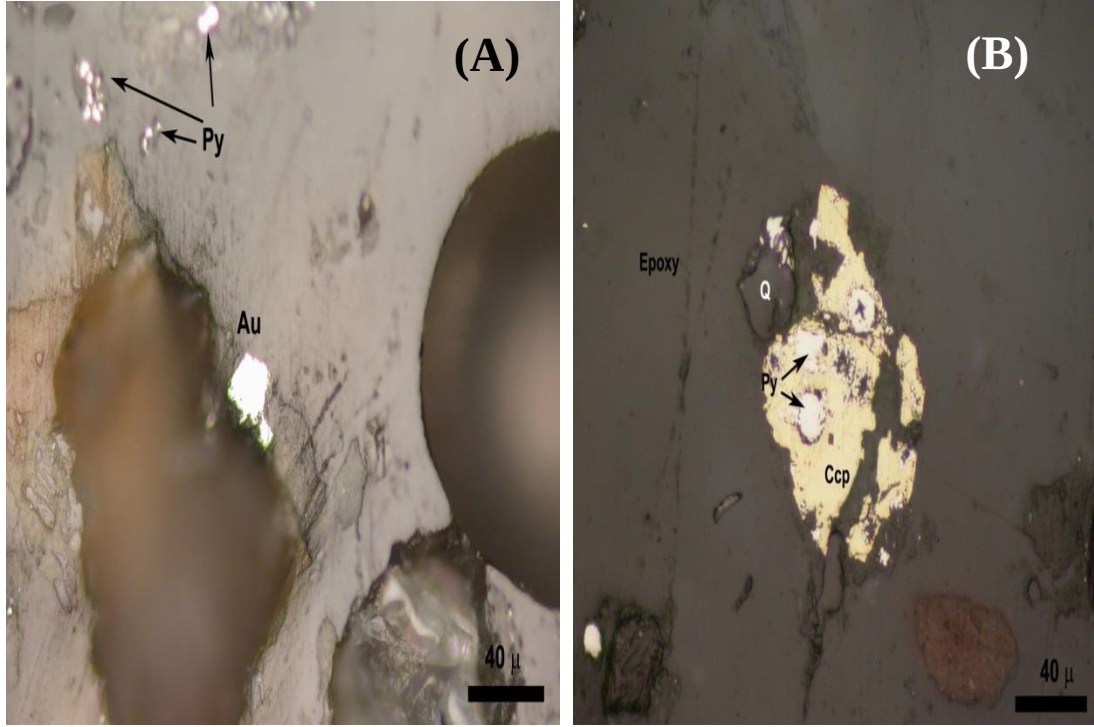
Gümüş (Ag); nabit formda olup boyutu 25 µm’ ye kadardır. Serbest halde ve kuvars ile bağlı haldedir. Şekil 3.12 de KD numunesi parlak kesitinde kuvars ile bağlı pirit ve galen tanelerinin ışınsal haritası ve Çizelge 3.13 de alanın EDS yarı-kantitatif analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.12: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde gümüş tanelerinin X-ışını elementel haritaları

Çizelge 3.13: Kışladağ (KD) numunesi parlak kesitinde gümüş tanelerinin EDS yarı-kantitatif analizi (%ağırlık)

	Na	Mg	Al	Si	S	Fe	Ag	O
%	0.93	0.93	3.48	6.80	0.28	0.60	69.37	17.60



Şekil 3.13: İL ve KD cevherlerinde altın, kuvars ve sülfürlü mineraller

CAR numunesinin Newmont Madencilik'e ait Denver araştırma-geliştirme laboratuvarında yapılan XRD analizi sonucuna göre cevherde pirit miktarı %4, kuvars miktarı %28,4 ve dolomite miktarı %27,6'dır.

3.2 Yöntem

Altın cevheri numunelerinin boyut küçültme işlemleri İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Pilot Tesis'inde bulunan laboratuvar ölçekli çeneli, konik ve merdaneli kırıcılar kullanılarak yapılmıştır.

Merdaneli kırıcı çıkışı İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Pilot Tesis'inde bulunan titreşimli elek ile 2 mm' den elenmiş ve tamamı -2 mm altına geçen numuneler polietilen torbalarda saklanmıştır.

Liç işlemleri öncesi tüm numuneler Şekil 3.14’de verilen bilezikli öğütücü kullanılarak tane boyutu 100 μm altına öğütülmüştür.



Şekil 3.14: Bilezikli öğütücü.

Tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 Tane Boyutu Ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mastersizer 2000 tane boyut ölçüm cihazı Lazer Difraksiyonu prensibiyle çalışmakta olup, 0.02 μm ’ dan 2000 μm ’ a kadar tane boyut ölçüm yapabilmektedir (Şekil 3.15).



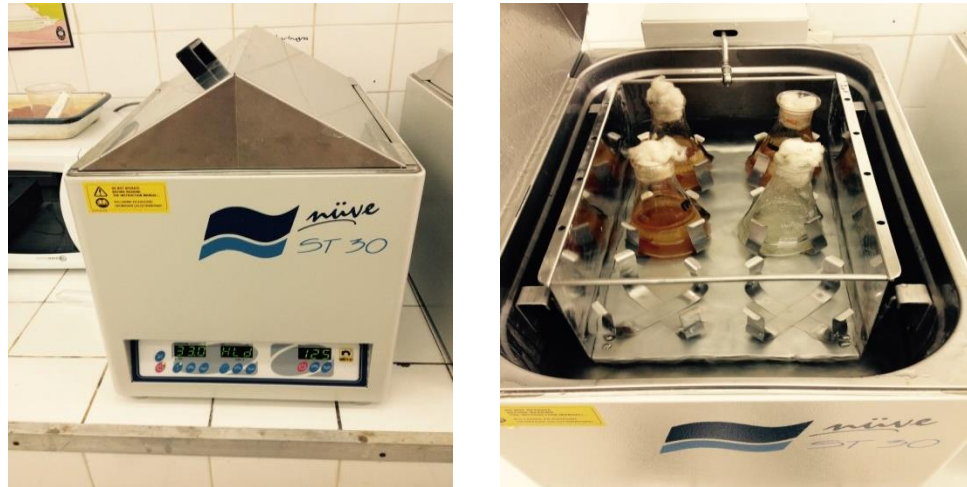
Şekil 3.15: Tane boyutu ölçüm cihazı

Besiyeri ve biyooksidasyon deneylerinde kullanılacak tüm malzemeler NÜVE OT 90L'lik otoklavda 121°C sıcaklıkta, 1 atm sabit basınç altında 15 dakik tutularak sterilizasyon işleminden geçilmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: Otoklav

Mezofilik asidofilik mikroorganizma saf kültürleri ve İTÜ Cevher Hazırlama Bölümü Kıymetli Metaller Laboratuvarı ortamında saf kültürlerden hazırlanan MKM karışık kültürü 32°C'de 7 ile 10 gün süresi boyunca Nüve ST30 sıvı çalkalayıcıda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi boyunca besiyeri renk değişimi ve pH değişimleri takip edilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: Çalkalamalı Su Banyosu

3.3 Bakteri Kùltürleri

Biyooksidasyon deneylerin asidofilik tipte mezofilik bakteri kùltürleri kullanılmıştır. Bakteri kùltürleriniñ tamamı Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ), Almanya'dan saf kùltür olarak temin edilmiştir;

- *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583),
- *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM 11478)
- *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 2705)

türü bakter saf kùltürleri için kullanılan besiyerleri Çizelge 3.14'te gösterilmiştir.

Fe(II) otoklav ünitesinde okside olup bozulması ve sülfürün eriyik hale geçmesi nedeniyle bu yapılar otoklav sonrasında steril bir şekilde ilave edilmiştir. Elementer sülfür 90°C'de 3 saat boyunca otoklavda tutulmuş ve sterilizasyon işlemi sonunda karanlıkta muhafaza edilerek sterilizasyonu korunmuştur.

Çizelge 3.14: Asidofilik saf kùltürlerde kullanılan besiyerleri

İçerik	<i>At. thio.</i>	<i>At. ferro.</i>	<i>L. ferro</i>	<i>L. ferro.</i> Esansiyel mineraller	
	g/L	g/L	mg/L	mg/L	
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,0	0,4	132,0	MnCl ₂ x 2H ₂ O	62,0
KH ₂ PO ₄	0,5	0,4	27,0	ZnCl ₂	68,0
MgSO ₄ x 7H ₂ O	0,5	0,4	-	CoCl ₂	64,0
MgCl ₂ x 6H ₂ O	-	-	53,0	H ₃ BO ₃	31,0
KCl	0,1	-	-	Na ₂ MoO ₄	10,0
Ca(NO ₃) ₂	0,0	-	-	CuCl ₂ x 2H ₂ O	67,0
CaCl ₂ x 2H ₂ O	-	-	147,0		
S	10,0	-	-		
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	-	15,0	20,0		
pH (H ₂ SO ₄)	1,8	1,8	1,8		

Çizelge 3.15: MKM Karışık kùltür için kullanılan besiyeri

İçerik	g/L
KH ₂ PO ₄	0,4
MgSO ₄ x 7H ₂ O	0,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	15
pH (H ₂ SO ₄)	1,8

Biyooksidasyon deneylerinden önce yukarıdaki çizelgelerde verilen besiyerlerinde bakteri kùltürlerinin büyümesi sağlanmıştır.

Hazırlanan besiyerleri ve inkubasyon için kullanılacak tüm ekipmanlar otoklav ünitesinde 121 °C ve 1 atm basınç altında 15 dakika boyunca sterilizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Bakteri geliştirmesi 250 ml'lik erlenlerde, 90 ml besiyeri ve 10 ml aşılama olarak yapılmış ve besiyerleri çalkalayıcı su banyosunda 7 ile 10 gün arasında inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda çoğalan mikroorganizmalardan 10 ml'lık alikot çekilerek yeni besiyerlerine %10 (v/v) olarak aşılanmış ve alt kültürlerin büyümesi sağlanmıştır. Karışık kültür, saf kültürlerden aynı hacimsel oranda alınarak oluşturulmuştur. şekil 3.18 – 3.20' de laboratuvar ortamın büyütölen saf bakteri türleri gösterilmektedir.



şekil 3.18: *At. ferrooxidans*(DSM 583), *L. ferrooxidans*(DSM 2705)

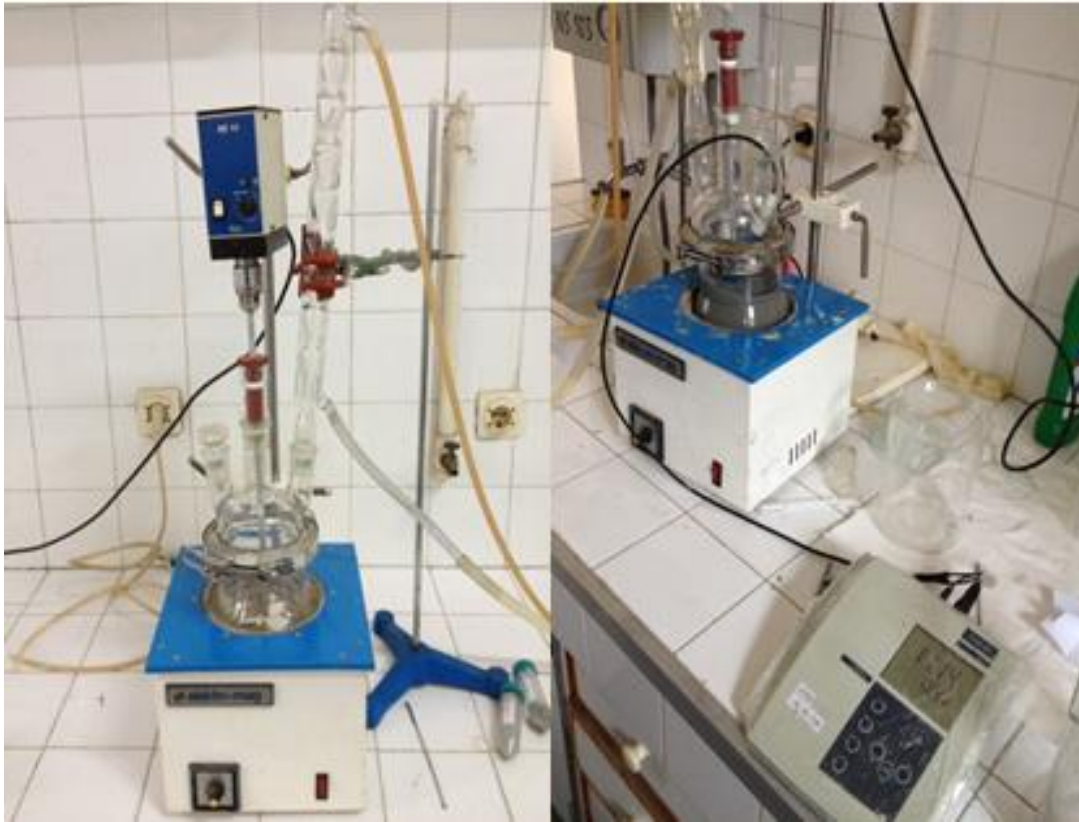


şekil 3.19: *At. thiooxidans*(DSM 11478)

3.4 Tanımlayıcı Liç Deney Yöntemi

İL ve KD numuneleri öncelikle çeneli ve konik kırıcı ile küçültülmüş daha sonradan merdaneli kırıcı ile -2 mm altına indirilmiştir, ve harmanlanarak polietilen torbalarda saklanarak deneyde kullanılmak için 125 gr.'lik numune örnekleri halkalı değirmende 60 saniye süre ile öğütülerek tamamı -106 μm altına indirilmiştir. Aşamalı olarak gerçekleştirilen tanımlayıcı liç deneyleri tamamı 106 μm altına indirilmiş numunelerle %10 pulpte katı oranında gerçekleştirilmiştir.

İlk kademe direkt siyanür liçi deneyleri 24 saat süreyle, ara kademe siyanür liçi deneyleri ise 24 saat süreyle yapılmış olup Şekil.3.21' deki kapalı, karıştırılmalı, geri soğutuculu reaktör düzeneğinde, oda sıcaklığında yapılmıştır. Siyanür liçi çözeltisinin pH'sını 10,5-11,0 aralığında tutmak için CaO kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) liçi deneyleri 24 saat boyunca çeker ocak altında 1L' lik beherlerde yapılmıştır. Şekil 3.22' de tanımlayıcı liç deneylerinde uygulanan parametreler gösterilmiştir.



Şekil.3.20: Siyanür liç deney seti

CN Liçi



HCl Liçi



CN Liçi



HNO₃ Liçi



CN Liçi

	İL	KD
w/v	10%	10%
Numune doğal pH'ı	5,5	6,42
Ca(OH) ₂	2,5g/L	1,0g/L
NaCN	5,0gr/L	0,5gr/L
Deney pH'sı	11,0	11,0

w/v	10%	10%
HCl konsantrasyonu	20%	20%

w/v	10%	10%
Numune doğal pH'ı	2,7	4,62
Ca(OH) ₂	5g/L	3,5g/L
NaCN	2gr/L	0,5gr/L
Deney pH'sı	11,0-11,3	10,8-11,0

w/v	10%	10%
HNO ₃ konsantrasyonu	30%	30%

w/v	10%	10%
Numune doğal pH'ı	2,9	4,56
Ca(OH) ₂	5g/L	2,5g/L
NaCN	2gr/L	0,5gr/L
Deney pH'sı	11,0	11,0

Şekil.3.21: Tanımlayıcı liç deneylerinde uygulanan parametreler.

3.5 Biyooksidasyon Deney Yöntemi

Biyooksidasyon deneyleri 2L' lik ceketli cam beherde, sürekli çalıştırılan bir termostat yardımıyla 38°C sabit sıcaklıkta su devir daim edilerek istenilen sıcaklık sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Biyooksidasyon deneyleri İL ve CAR numuneleri için %10'luk karışık kültür aşılması ve %10'luk pülpte katı oranında gerçekleştirilmiştir. Bakteri kültürü için başlangıç pH'sı 2'ye ayarlanmıştır. (Şekil 3.24)

Deney setlerinde karıştırma hızı 200 dev/dak olarak belirlenmiş ve deney setleri 15 gün boyunca devrede tutulmuştur.

Biyooksidasyon deney sonucunda oksitlenmiş cevher numunelerinin sıvı kısmı süzülerek uzaklaştırılmış ve numune yıkanarak etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.22:.. Biyooksidasyon Deney Seti

3.6 Deneylerde Yapılan Analizler

Siyanür liçi deneylerinde deney setinden belirli zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örnek numuneler 10 dakika 2400 rpm’de santrifuj edilmiş ve katı kısmı uzaklaştırılmıştır. Alınan numunelerde serbest siyanür analizi ve İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Kimya Analiz Laboratuvar’ında bulunan Atomik Absorbsiyon cihazında (VARIAN) elemental analizi yapılmıştır.

Serbest siyanür analizi için gerekli olan çözeltiler;

Gümüş Nitrat (AgNO_3) çözeltisi – 0.01 N; 1,6987 gr. AgNO_3 hassas terazide tartılır ve 1 L.’ye tamamlanarak çözündürülür. Hazırlanan çözeltinin bozulmaması için koyu renkli şişede muhafaza edilmesi gerekir.

Rodanin İndikatör çözeltisi – 0.2 gr Rhodanine (p-dimethylaminobenzylidene) 100 ml aseton içinde çözündürülür. Asetonun uçucu olması nedeniyle dikkatli muhafaza edilmesi gerekir.

Serbest Siyanür analizi ASTM – D 2036 – 98 : Standart Test Methods for Cyanide in Water standart test metoduna göre yapılmıştır;

1. Pülp çözeltisinde 10 ml. örnek çekilmiş ve 2400 rpm’de 10 dakika santrifuj edilmiştir.
2. Santrifuj işlemi sırasında 250 ml’lik erlenmayere 99 ml saf su eklenir. pH 10.5 üzerine çıkarmak için 0.5 gr NaOH eklenir.
3. Santrifuj ile katıdan ayrılan sıvı solüsyondan mikropipet ile 1 ml. çekilir ve 99 ml’ si su ile dolu olan erlenmayere eklenerek 100 ml’ ye tamamlanır.
4. 0.2 ml Rhodadine çözeltisi eklenir. (Solüsyon sarı renk alır.)
5. Büret yardımı ile AgNO_3 titrasyonu renk değişimi (Solüsyon rengi pembe olana kadar) gerçekleşene kadar yapılır.
6. Serbest siyanür miktarını hesaplamak için 3.1’ deki formül izlenir:

$$mg \frac{CN}{L} = \left[(A - B) \times N \text{ AgNO}_3 \times \frac{0,052}{\text{deney ölçęęi ml}} \right] \times \left(\frac{250}{\text{Alikot miktarı, ml}} \right) \times 10^6 \quad (3.1)$$

HCl ve HNO_3 deneylerinde deney setlerinden belirli zamanlarda örnekler alınmış, aynı şekilde 10 dakika 2400 rpm’de santrifuj edilerek katı kısımları uzaklaştırılmıştır. Biyooksidasyon çalışmalarında ise steril koşullarda numune alınmış ve numuneler

üzerinden rutin olarak pH, bakteri sayısı analizleri ve besiyeri renk değişimi takip edilmiştir. Alınan numunelerde katı kısmı uzaklaştırmak için numuneler 10 dakika boyunca 1000g'de santrifuj edilmiştir. Solüsyon seyreltilerek, Fe, Cu ve As değerlerinin belirlenmesi için İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Kimya Analiz Laboratuvar'ında bulunan Atomik Absorbsiyon cihazında analiz edilmiştir.

Bakteri sayımı Kocaeli Üniversite Hastanesi Tıbbi Mikrobiyoloji Bölümünün laboratuvarında yapılmış olup Olympus CX31 marka mikroskopta Froti (Breed) sayım yöntemi ile saptanmıştır (Şekil 3.23). Mikroorganizmalar bu yöntemde gram boyama ile boyanmış fakat safranin zayıf kaldığından karşıt boyama için Karbol füksin boyası kullanılmıştır.

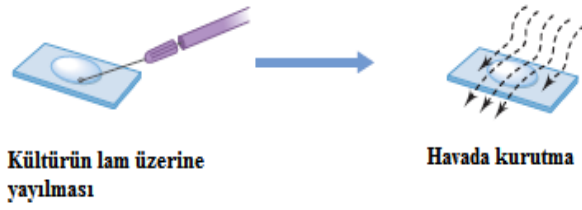


Şekil 3.23: Bakteri sayımı için ışık mikroskobu

Gram boyama bakterilerin hücre duvarlarının kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre iki büyük grubu (Gram + ve Gram -) olarak ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Gram + bakterilerin hücre çeperleri Gram – olanlara kıyasla daha kalın bir peptidoglikan tabakasına ve hücre çeperlerinde daha fazla miktarda karbonhidrata sahiptirler. Bu nedenle boyama sırasında alkol ile muamele edildiklerinde karbonhidratların yapıları dehidratasyona uğrar ve bunun sonucunda porlar iyice

büzüşür, daralır ve boya dışarı çıkmaz. Gram – bakterilerde ise hücre çeperinde lipid oranının daha fazla olması sonucu alkol ile yıkamada bir çözünme söz konusudur, bu nedenle porlar daha çok açılmaktadır. Gram boyama sonucunda objektif sahasında görülen mor renkli bakteriler Gram +, pembe renkli görülenler ise Gram – olarak adlandırılır. Şekil 3.24’ de gram boyama prosedürü ve mikroskopik incelenmesi özetlenmiştir.

I. Preparat Hazırlama



1. Basamak

Kristal viyole

Tüm hücreler mor renge boyanır.

2. Basamak

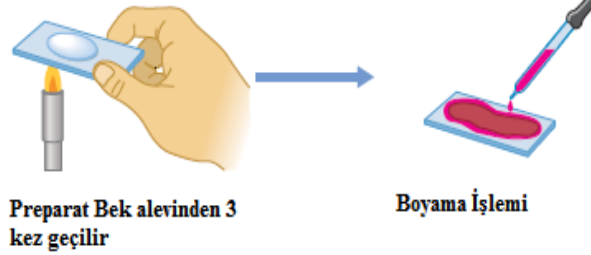
İyodin/Lugol

3. Basamak

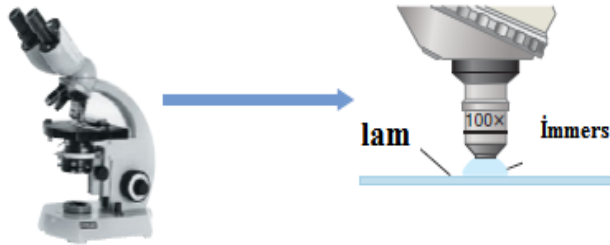
Alkol ile yıkama

Gram + mor
Gram - renksiz

II. Fiksasyon İşlemi ve Boyama



III. Mikroskopta Görüntüleme



4. Basamak

Karşıt boyama

Gram + mor
Gram - pembe

G⁻
G⁺

Şekil 3.24: Gram boyama prosedürü (Brock's Microbiology, 2012).

Boyama işlemleri şu şekilde yapılmıştır;

1. Öncelikle kullanılacak olacak preparatlar saf su ve alkol ile yıkanmış temizlenmiş ve kurutulmuştur.
2. Bakteri kültürü/Biooksidasyon çözeltisi içerisinde 1 ml çözelti alınmış yüzeyi temizlenmiş lam üzerine damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır.
3. Preparat üzerinde kuruyan çözelti bek alevinde fikse edilmiştir. (Alev üzerinden 3 defa geçirilmiştir)

4. Lam boya kabına konarak, veya yüzeyi kaplanacak şekilde kristal viyole ile 1 dakika boyunca boyanır.
5. Lam üzerindeki boya dökülür ve üzerinde lugol ilavesi yapılarak 1 dakika beklenir.
6. Daha sonra %95' lik etil alkol ve su ile boya akmayıncaya kadar yıkama işlemi yapılır.
7. Lam üzerine safranin dökülerek 15-20 saniye beklenir. Boya dökülüp, lam yıkanarak kurutulur.

İTÜ Cevher Hazırlama Bölümünde, daha önce yapılan çalışmalarda da kullanılan klasik gram boyama (Tarkan, 2002) prosedürü, Gram – olan bu bakteri türlerini görüntülemekte zorluklara neden olmuş ve zayıf kalmıştır. Bu nedende ötürü karşıt boya olarak karbol füksin kullanılmıştır. (Çizelge 3.16)

Çizelge 3.16: Mikrobiyolojide kullanılan Gram boyama prosedürleri (Isengerg, 2007)

Kullanılan boyalar	Hucker prosedürü		Karbol füksin		Kopeloff prosedürü	
	Kimyasal	Süre	Kimyasal	Süre	Kimyasal	Süre
Asıl boya	Kristal viyole	30 s	Kristal viyole	30 s	Alkali K. viyole	2-3 dak.
Iyodin	Gram iyodin	30s	iyodin	30s	Kopeloff iyodin	> 2 dak.
Dekolorizasyon	Aseton/Alkol	1-5 s	%95 etanol	30 s	3:7 Aseton/Alkol	
Karşıt boya	Safranin	30 s	Karbol füksin	> 1 dak	Kopeloff Safranin	10-30 s
			Bazik füksin			
Kullanım alanı	Genel Mikrobiyoloji		Bacteroides spp. Fusobacterium spp. Legionella spp. Diğer zor boyanan türler		Bazı anaerobik türler	

Breed yöntemi ile bakteri sayımında belirli bir hacimdeki bakteri sıvı besiyeri/numunesi belirli bir alan üzerine yayılır ve sayım bu alanda direkt olarak yapılarak bakteri sayısı bulunur. Standart kullanımda hacim 0.01 ml ve alan 1

cm²'dir. 1 mikroskop sahasında bulunan bakteri sayısının 1cm², dolayısıyla 0.01 ml'de ne olacağı bilindiğinden orantı yolu ile 1ml'deki standart sayım belirlenir. Objektif mikrometre adı verilen ve 10 µm aralıklarla çizilmi çizgileri bulunan özel bir lamyardımı ile mikroskop görü sahasının alanı hesaplanır. Bu amaçla 100 büyütme güçlü objektif kullanılarak mikrometrenin çizgileri bulunur. Mikroskop faktörü, 1 cm²'lik alan içinde kaç adet görüş sahası olduğudur ve 100x objektif ve 160 mm tüp boyu kullanıldığında genellikle 2500-5500 arasında değişmektedir. Breed yönteminde 1 ml'deki bakteri sayısının hesabı 3.2' de gösterilmiştir;

$$1 \text{ ml'deki bakteri sayısı} = AxMFx100 \quad (3.2)$$

Burada;

A: Farklı sahalarda yapılan sayımların ortalaması,

MF: Mikroskop Faktörü

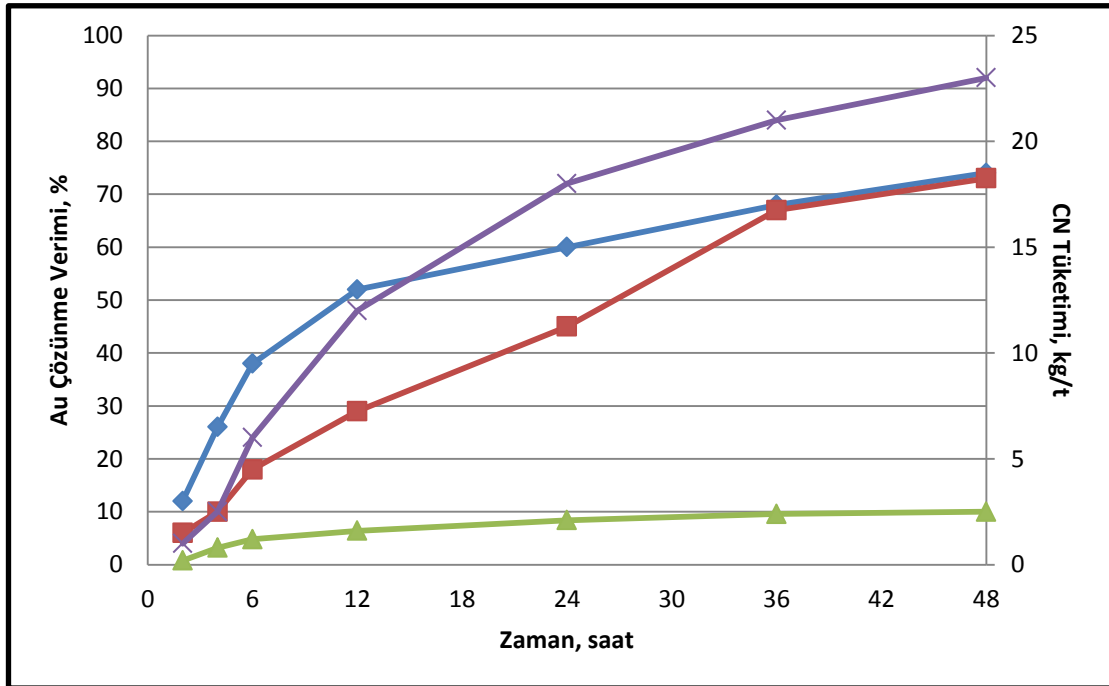
100: 0.01 ml'deki sayının 1 ml'ye çevrilmesi için kullanılan katsayıdır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Doğrudan Siyanür Liçi Deneyleri

İlk basamakta gerçekleştirilen doğrudan siyanür liçi deneylerinin sonuçları Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. İL ve KD numuneleri için altın verimliliği sırasıyla %73 ve % 74’ tür.

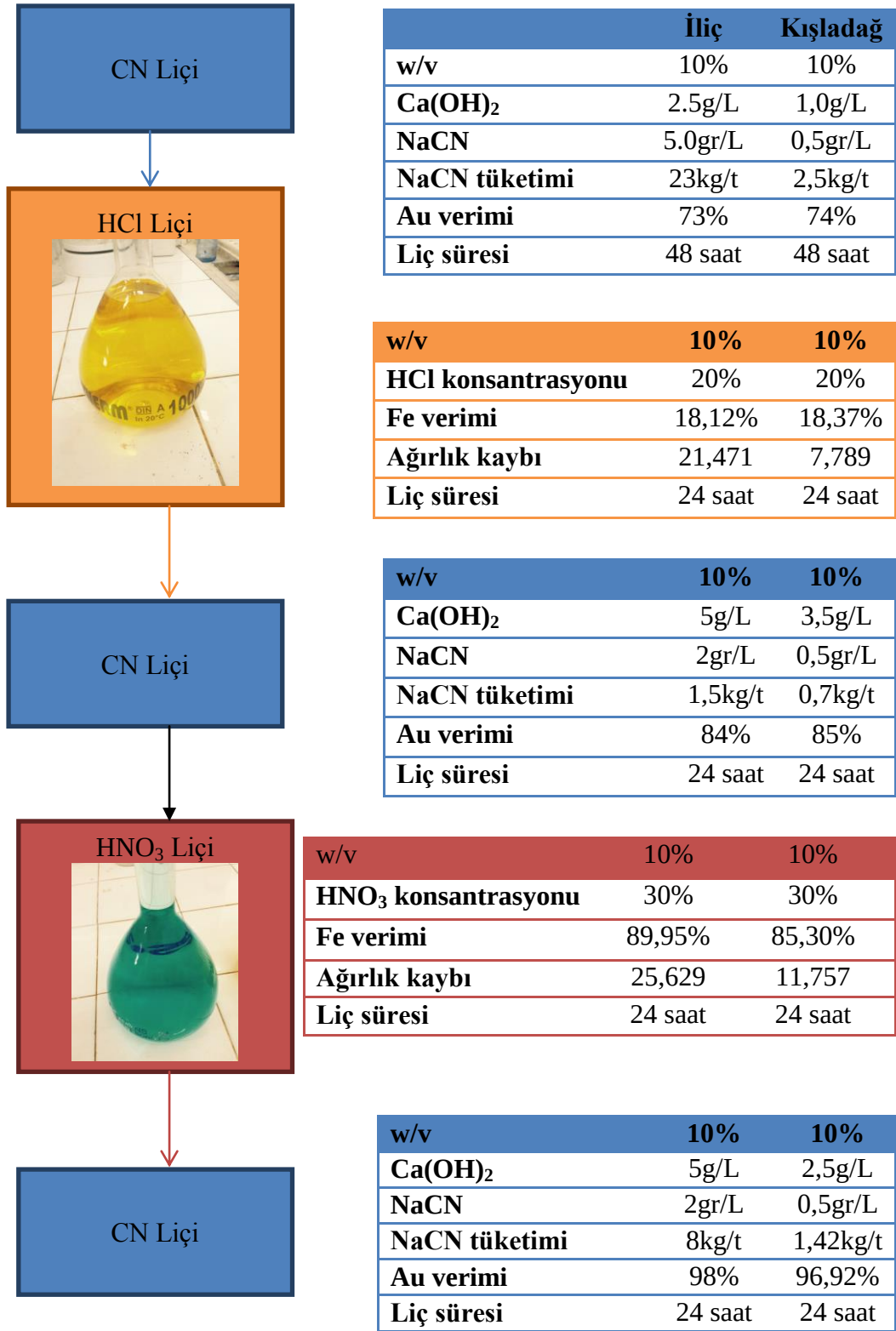
Bununla birlikte KD cevherinin serbestleşme boyutundaki farklılık, gevrek yapısı ve İL numunesinin mineralojik yapısı gibi farklılıklar gözönüne alındığında siyanür tüketimindeki farklılık göze çarpmaktadır.



Şekil 4.1: Kışladağ ve İliç altın cevherlerinin siyanür liçi sonrası altın verimlilikleri ve siyanür tüketimlerinin karşılaştırılması. (■ - İL cevheri Au çözünme verimi, x – İL CN tüketimi, ◇ - KD cevheri Au çözünme verimi, △ - KD cevheri CN tüketimi, Au çözünme verimi)

4.2 Tanımlayıcı Liç Deneyleri

İlk basamak siyanür liçi deneylerinden sonra kademeli olarak gerçekleştirilen tanımlayıcı liç deneylerinin deney koşulları ve sonuçları Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Tanımlayıcı liç ve ara kademe siyanür liç deneylerinin koşul ve sonuçları

Siyanür liçi sonrası yıkanıp, filtre edilen numunler %20' lik HCl çözeltisinde 1 gün süreyle liç edilmişlerdir. Her iki numunede de %18' lere varan bir demir verimi elde edilmiş olsa da, İL numunesinin kütle kaybı 21,471 gr. iken KD numunesinde 7,789 gr.'dır.

%20'lık HCl liçi sonrası numune filtre edilmiş, yıkanmış ve tekrar açığa çıkan altını çözündürmek için siyanür liğine sokulmuştur. İkinci basamak siyanür liçi deneyleri 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Solüsyona geçen altın miktarları az olması nedeniyle atomik adsorpsiyon cihazında altın okuması gerçekleştirilememiş ve sadece fire assay ile nihai altın verimliliği ölçülmüştür. Bu nedenden dolayı ikinci ve üçüncü basamak siyanür liçlerinde solüsyon üzerinden sadece siyanür tüketim ölçümleri yapılmıştır.

%20'lık HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında her iki numune için yaklaşık olarak %10' luk bir verim artışı gözlenmiş ve İL ve KD numuneleri için sırasıyla %85 ve % 84' lık altın çözündürme verimliliğine ulaşılmıştır.

İkinci basamak siyanür liçi sonrası yıkanıp, filtre edilen numune %30' luk HNO_3 çözeltisinde 24 saat süreyle liç edilmiş ve bunun sonucunda yüzde 90' lara varan demir çözünürlüğüne ulaşılmıştır. İL numunesinde kütle kaybı 25,629 gr. iken KD numunesinde 11,757 gr' lik bir kayıp gözlenmiştir.

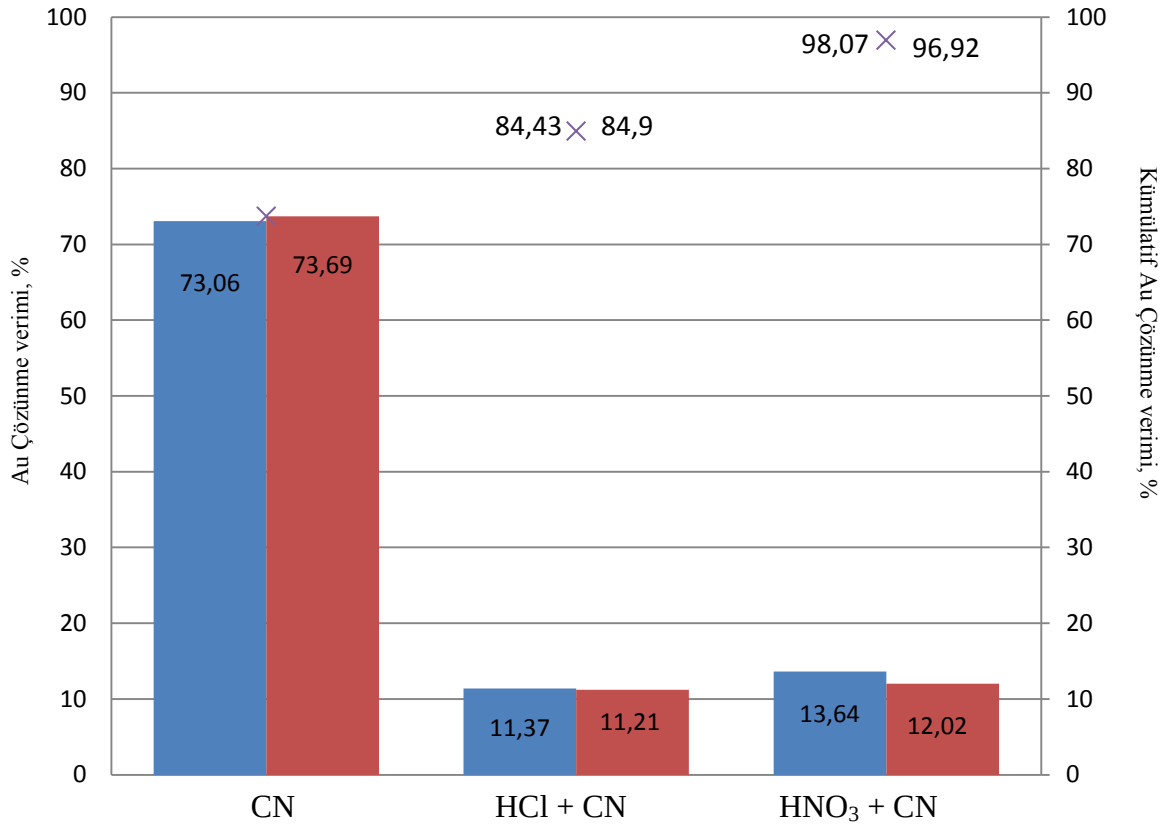
%30' luk HNO_3 liçi sonrası numune filtre edilmiş, yıkanmış ve tekrar açığa çıkan altını çözündürmek için son bir defa siyanür liğine tabii tutulmuştur. HNO_3 çözeltisi sülfürlü minerallerin matriks yapısını bozarak içindeki altını açığa çıkarmış ve bunun sonucunda siyanür liç verimleri İL için %98' e KD için %96' ya ulaşmıştır.

Tanımlama liçin boyunca ara kademelerle yapılan asit liçlerinde çeşitli yapılardaki mineral yapıları bozundurulmuş, ve bunları takiben yapılan siyanür liçi ile altının hangi mineraller ile ilişkili olduğu saptanmaya çalışılmıştır. Asit liçini teşkil eden HCl ve HNO_3 liçleri, cevherin kimyasal analiz sonuçlarına göre seçilmiştir. Çizelge 5.1 Kışladağ ve İliç cevherlerinin tüvenan ve kademeli liçlerdeki Au, Ag, Fe, S, ve As miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.1: Kışladağ ve İliç cevherlerindeki basamaklarına göre kimyasal analiz

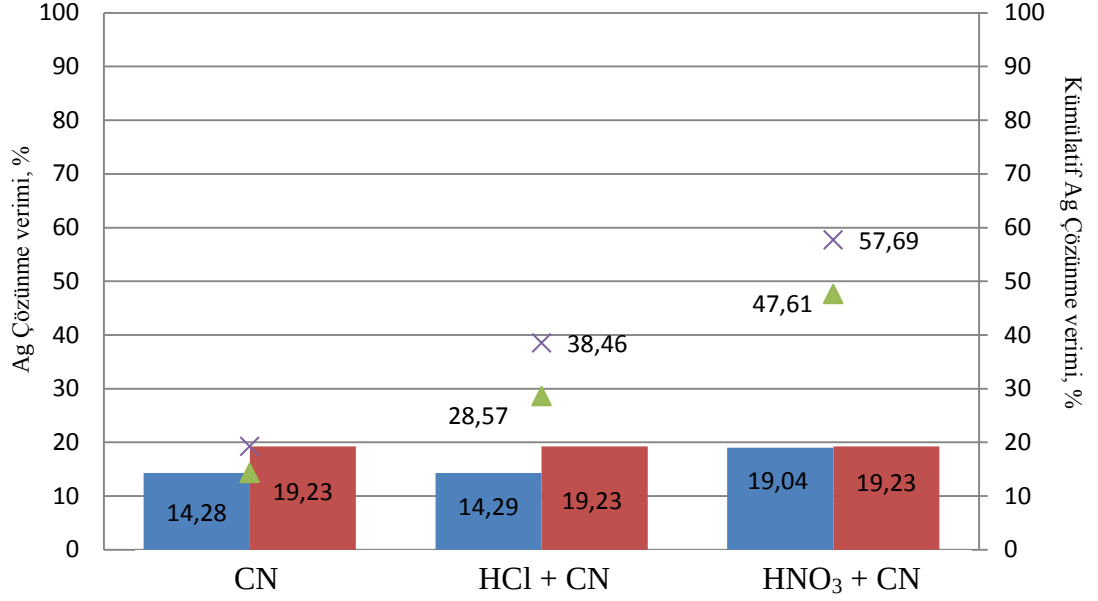
Cevher	Au	Ag	Fe	S	Cu	As
Miktar	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm
İL	6,07	2,1	4,58	4,5	337	3420
İL/ Direkt CN	1,635	1,8	4,34	4,13	312	3200
İL/HCl + CN	0,945	1,5	3,75	3,47	252	967
İL/HNO ₃ +CN	0,117	1,1	0,46	0,29	122	97
KD	1,365	2,6	3,81	3,55	105	277
KD/ Direkt CN	0,359	2,1	3,77	3,28	46	255
KD/ HCl + CN	0,209	1,6	3,11	3,07	27	210
KD/ HNO ₃ +CN	0,042	1,1	0,56	0,1	7	152

Altın kazanım verimleri tanımlayıcı liç basamakları ile şekil 4.3’de gösterilmiştir.



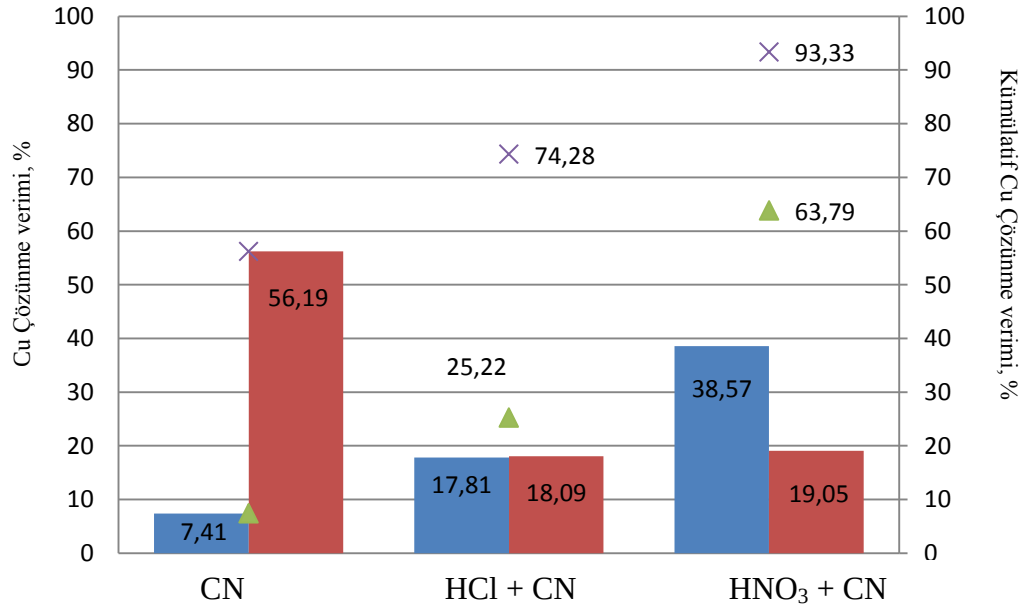
Şekil 4.3: İliç ve Kışladağ Numuneleri için Altın çözünme verimi

Altın çözünme verimleri %98'lere çıkarken Ag çözünme verimleri İL ve KD cevherleri için direkt siyanür liçinde %14,28 ve %19,23'tür. %20'lik HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında verimler %28,57 ve %38,46'ya yükselmiştir. HNO₃ çözeltisi sülfürlü minerallerin matriks yapısını bozarak altın verimini yükseltmiş olmasına rağmen gümüş söz konusu olduğunda çözünme verimleri %47,61 ve %57,69 sınırlarında kalmıştır. (Şekil 4.4)



Şekil 4.4: İliç ve Kışladağ Numuneleri için Gümüş çözünme verimi

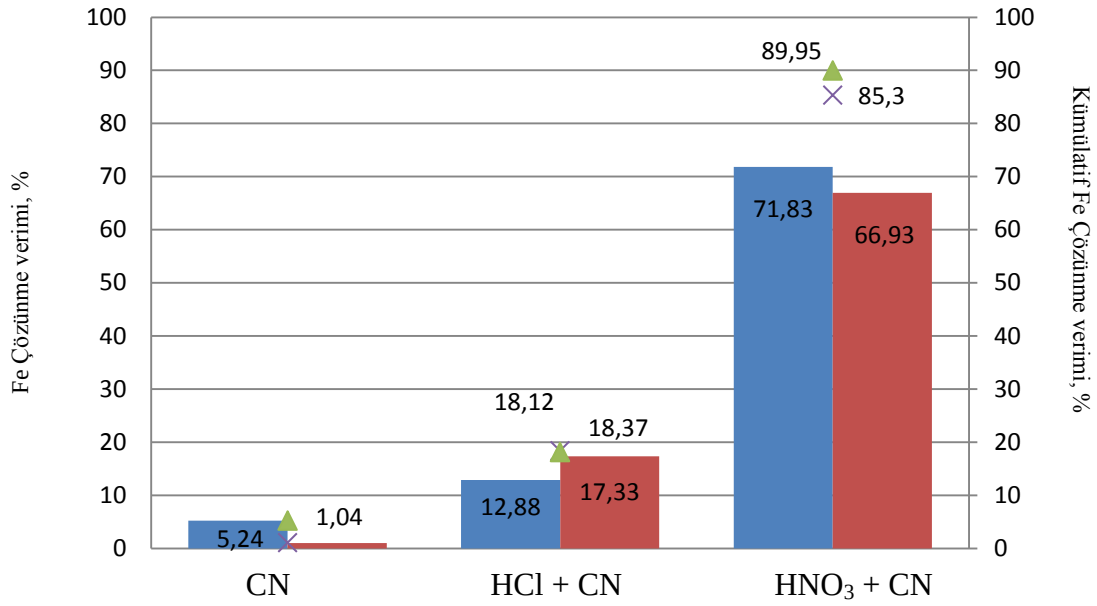
Direkt siyanür liçinde bakır çözünme verimleri İL cevherinde %7,41 ve KD cevherinde %56,19'lük değere ulaşılmıştır. %20'lik HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında verimler %25,22 ve %74,28' ya yükselmiştir. %30' luk HNO₃ liçi sonrasında ise bu değerler %63,79 ve %93,33'e çıkmıştır (Şekil 4.5)



Şekil 4.5: İliç ve Kışladağ Numuneleri için Cu çözünme verimi

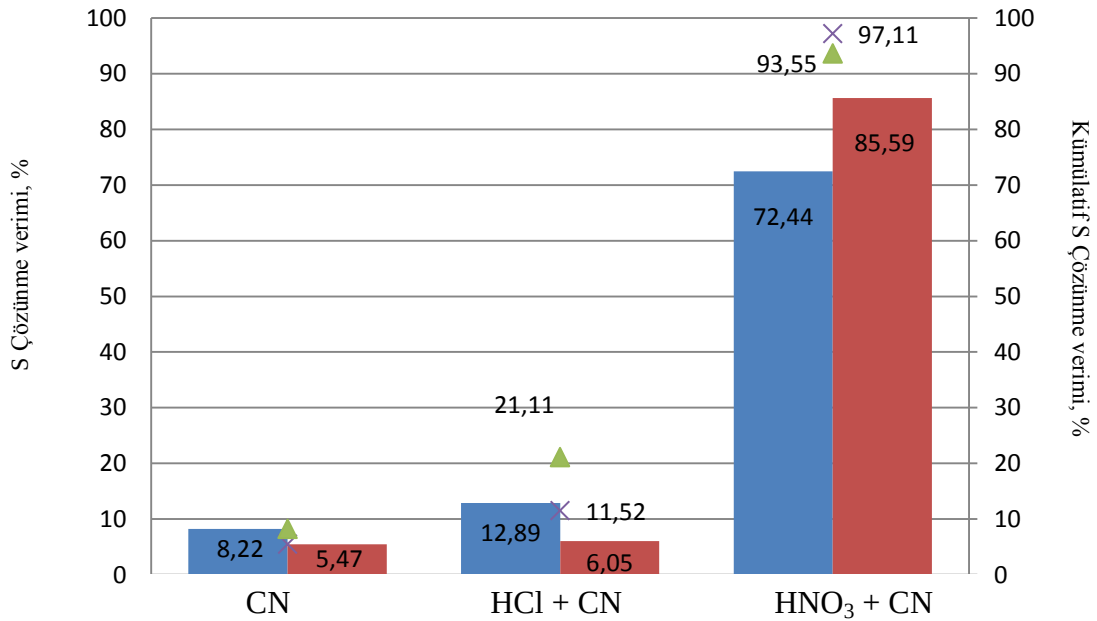
Direkt siyanür liçinde demir çözünmesi her iki numune içinde yok denecek kadar azdır, İL cevherinde %5,24 ve KD cevherin %1,04'lük verimlere ulaşılmıştır. %20'lik HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında

verimler %18,12 ve %18,37' ya yükselmiştir. %30' luk HNO_3 liçi sonrasında ise bu değerler %89,95 ve %85,30 hesaplanmıştır. (Şekil 4.6)



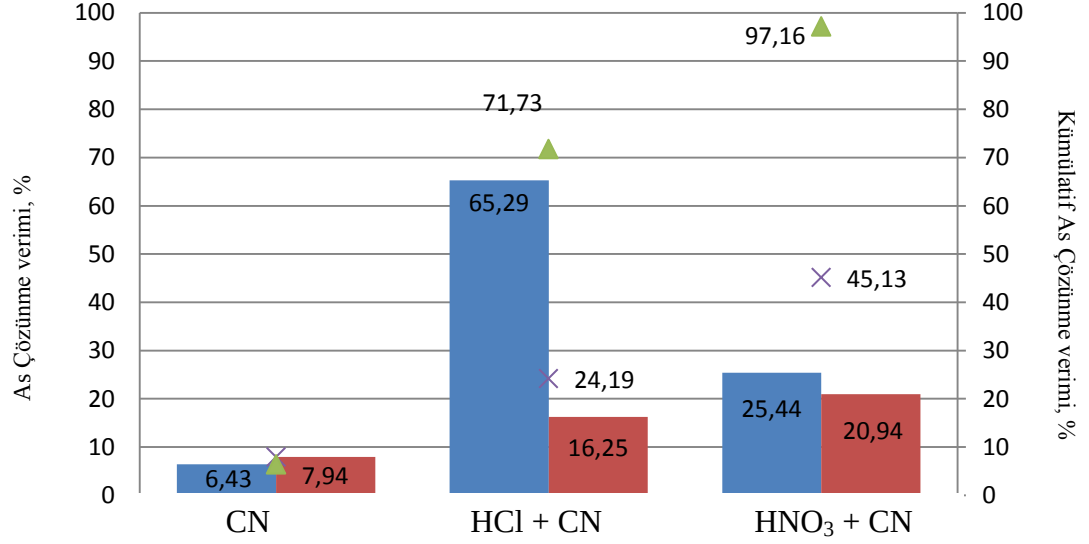
Şekil 4.6: İliç ve Kışladağ Numuneleri için Fe çözünme verimi

Aynı şekilde sülfür çözünmesi direkt siyanür liçinde sonucunda İL cevherinde %8,22 ve KD cevherin %5,47'lük verimlere ulaşılmıştır. %20'lik HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında verimler %21,11 ve %11,52 ya yükselmiştir. %30' luk HNO_3 liçi sonrasında ise bu değerler %93,55 ve %97,11'e ulaşılmıştır.(Şekil 4.7)



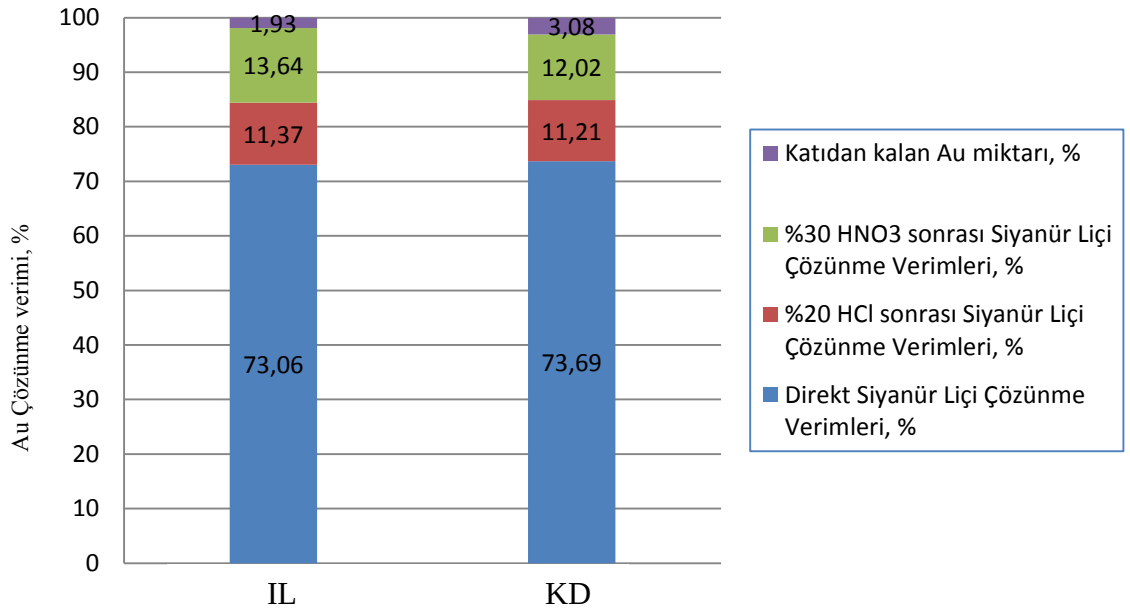
Şekil 4.7: İliç ve Kışladağ Numuneleri için S çözünme verimi

Direkt siyanür liçinde arsenik çözünmesi her iki numune içinde azdır, İL cevherinde %6,43 ve KD cevherin %7,94'lük verimlere ulaşılmıştır. %20'lik HCl liçi sonrası gerçekleştirilen ikinci basamak siyanür liçi sonrasında verimler %71,73 ve %24,19' a yükselmiştir. %30' luk HNO₃ liçi sonrasında ise bu değerler %97,16 ve %45,13 çıkmıştır. (Şekil 4.8)



Şekil 4.8: İliç ve Kışladağ Numuneleri için As çözünme verimi

Tanımlayıcı liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimlerine ait dağılımlar Şekil 4.9'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9: İL ve KD numuneleri Tanımlayıcı Liç deney kademeleri Au çözünme verimlerinin dağılımı.

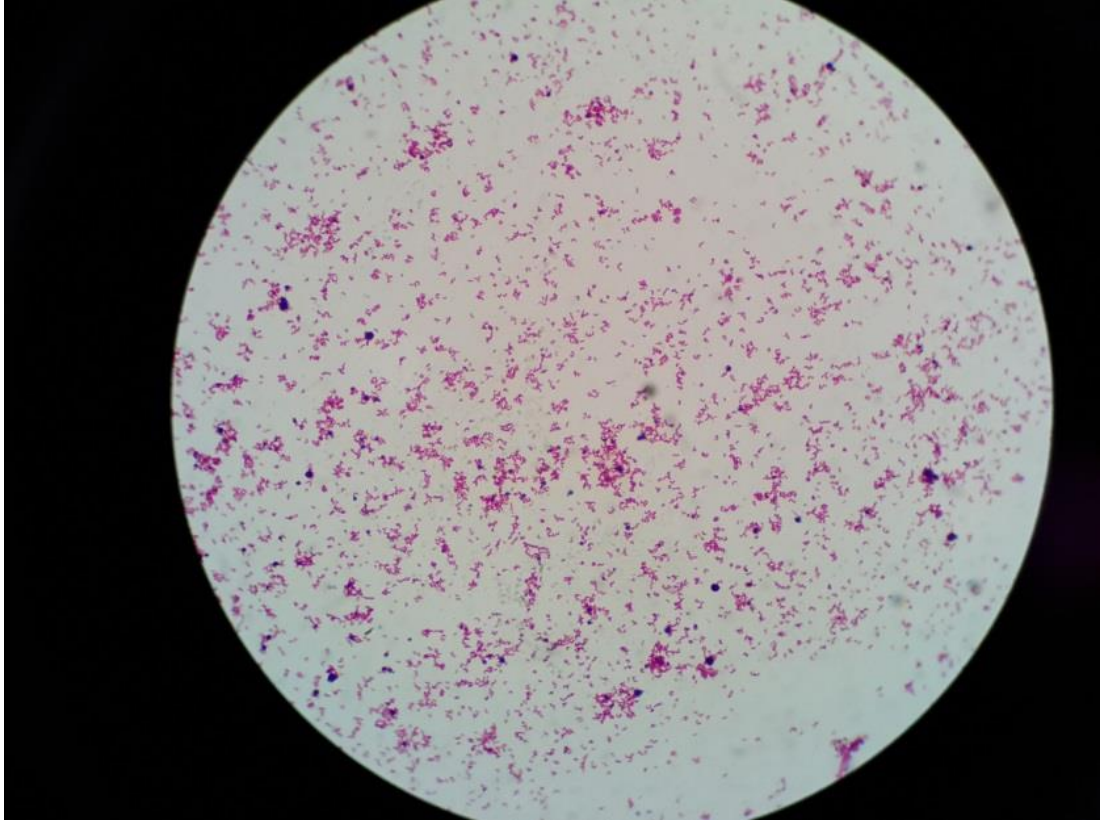
4.3 Biyooksidasyon Deneyleri

Karışık MKM kültürü, saf kültürlerden aynı hacimsel orada alınarak oluşturulmuş ve 250 ml' lik erlenlerde 90 ml MKM besiyerine hacimsel olarak %10 (10 ml) olarak aşılanmış ve 7 ile 10 gün arasında inkübasyona bırakılmıştır. Saf kültürlerin inkübasyonunda yaşanan zorlukların aksine karışık bakteri kültürü bakterilerin simbiyotik ilişkilerinden dolayı laboratuvar ortamında daha kolay ve hızlı üreme göstermiştir. İnkübasyon süresi boyunca pH ve renk değişimleri takip edilmiştir.



Şekil 4.10: MKM Karışık kültür

Bakteri sayımı Bölüm 3.5' de metod bölümünde anlatıldığı üzere Breed yöntemiyle yapılmıştır. Breed yöntemi öncesi bakteriler fikse edilmiş ve gram boyama prosedürüne uygun olarak boyanmışlardır. MKM karışık kültürü ile yapılan biyooksidasyon deney çözeltisinden santrifuj edilerek Karbol füksin ile boyanan mezofilik bakterilerin fotoğrafı Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: MKM karışık kültürü x1000 mikroskop görüntüsü

Breed yöntemi ile yapılan bakteri sayımında öncelikle mikroskop faktörü belirlenmiştir. Mikroskop faktörü 1 cm²' lik alan içinde kaç adet görüş olduğundan, görüş sahası belirlendikten sonra görüş sahası alanı hesabı yapılmıştır. Görüş sahası çapı: 183 µm

Dairenin alanı= $\pi r^2 = 3,14 \times (91,5)^2 = 26288 \mu m^2$ ' dir.

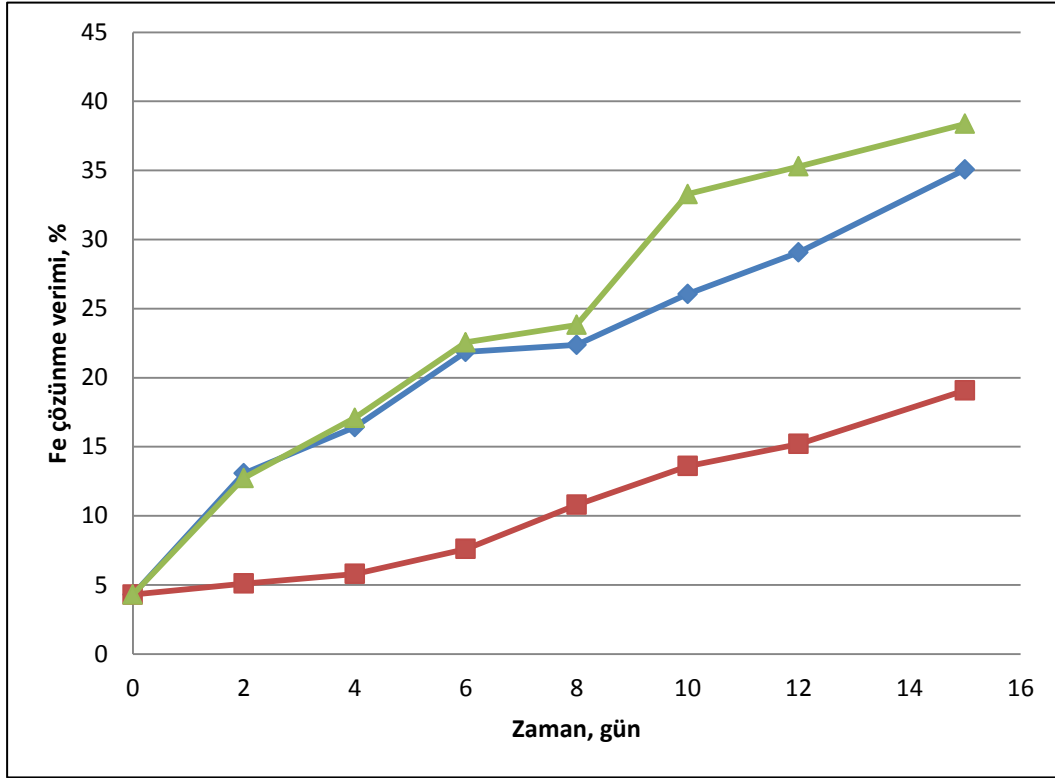
Görüş sahası hesabı = MF = 1 cm²/ 26288 µm² = 3804 adet görüş sahası vardır. (1 cm²= 10⁸ µm²)

Breed yöntemi ile yapılan bakteri sayımında 20 farklı sahada ortalama olarak 1,2 bakteri sayılmış olup, bu değerlere göre;

1 ml' deki bakteri sayısı = A x MF x 10000 = 1,2 x 3804 x 10000 = 4,4 x 10⁷ 'dır.

Biyooksidasyon deneyleri %10 pülpte katı oranında 15 gün süreyle yapılmış olup Fe çözünme verimleri ve pH değişimleri takip edilmiştir.

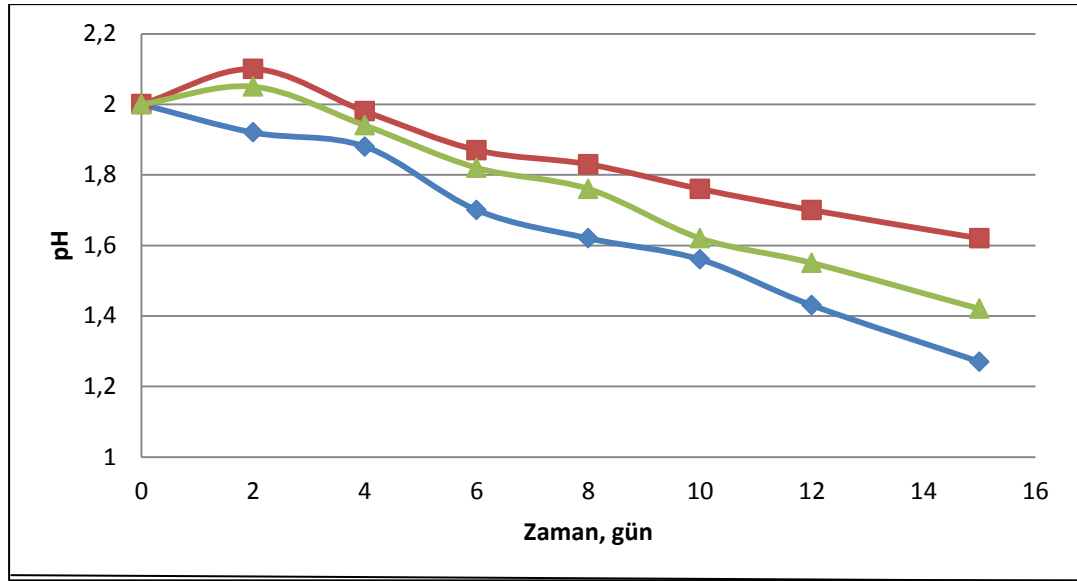
Şekil 4.12’ de gösterildiği üzere IL, CAR ve KD cevherlerinde Fe çözünme verimleri sırasıyla %35,07, %19,08 ve %38,36’ya yükselmiştir.



Şekil 4.12: IL ve CAR cevherlerinde biyooksidasyon sırasında Fe çözünme verimleri (◇ - IL, ■ - CAR, KD, △ - KD)

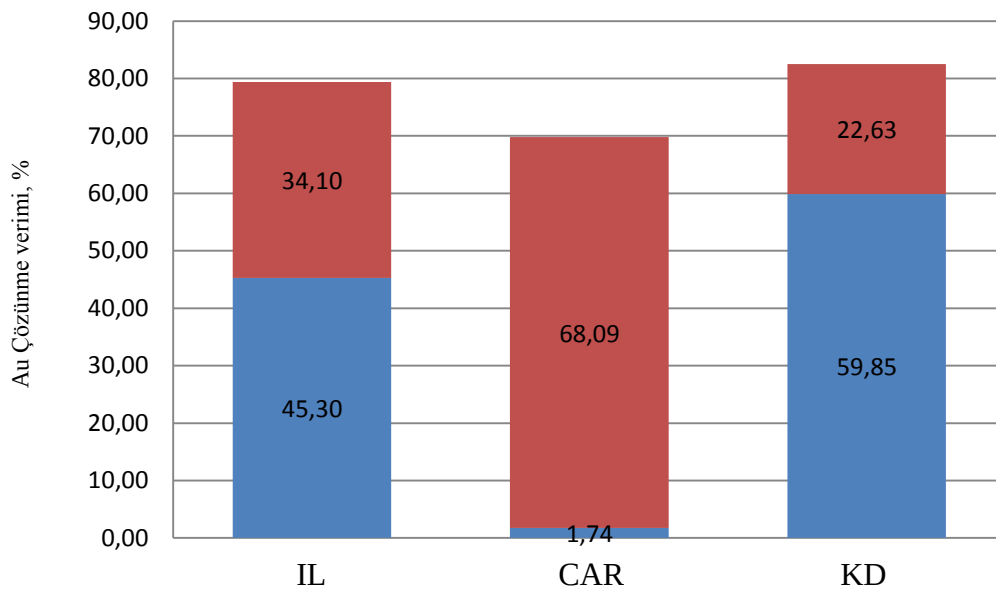
pH değişimlerine bakıldığında ise doğal pH’sı 5,5 gibi göreceli olarak düşük olan IL numunesinde pH 2,0’ da başlayan biyooksidasyon deneyi 15 günün sonunda pH 1,2’ a kadar düşmüştür. Diğer taraftan doğal pH’ sı 8,6 olan CAR numunesinde pH 2.0’ dan 1,62’ ye düşmüştür (Şekil 4.13).

CAR numunesi IL ve KD cevherlerinden farklı olarak karbonatlı yapılar bulundurduğundan biyooksidasyon deneyine bakteri ekimi yapılmadan önce sülfürik asit eklenerek pH 2.0 seviyelerinde getirilmiş ve pH 2.0 seviyesinde sabit olana kadar bakteri ekimi yapılmamıştır. Buna rağmen 0 – 4. günler arasında pH’ da bir yükselme görülmüştür. Cevherin bu karbonatlı yapısı pH’ ı genel ve lokal olarak arttırmakta olduğundan bakteri adaptasyonunu zorlaştırmış, bu nedenle biyooksidasyon ağır ve yavaş gerçekleşmiştir. Daha uzun biyooksidasyon sürelerinde araştırılması gerekli olduğu görülmektedir.



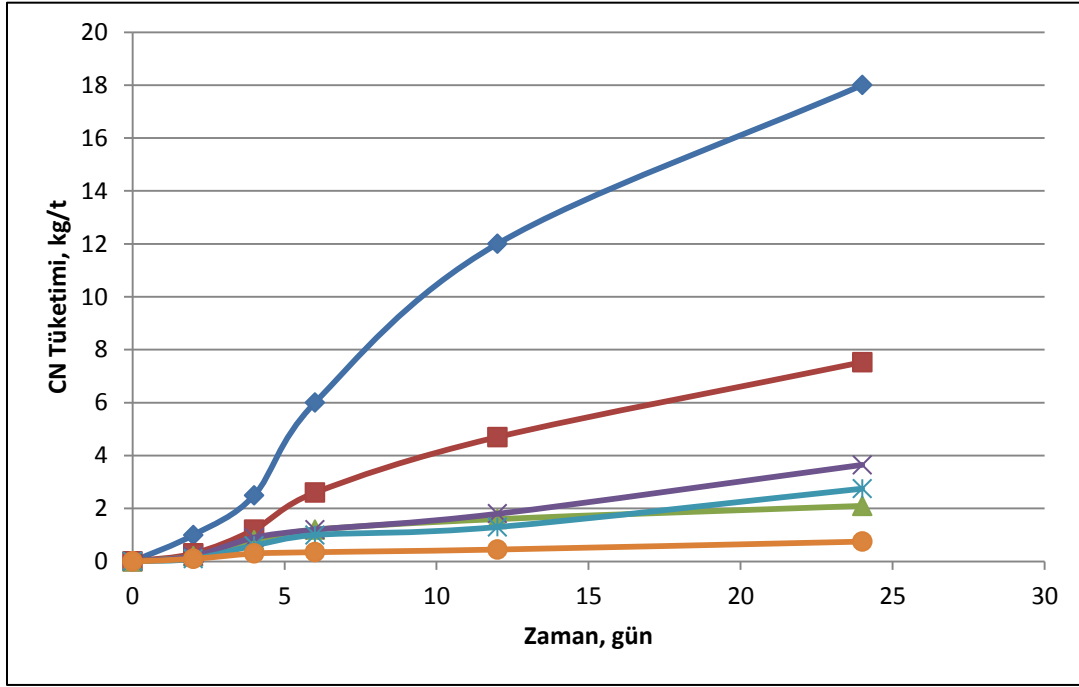
Şekil 4.13: IL, CAR ve KD cevherlerinde biyooksidasyon sırasında pH değişimleri (◇ - İL, ■ - CAR, △ - KD)

24 saatlik direkt siyanür liçi deneylerinde altın çözündürme verimleri sırasıyla %45,3 , %1,7 ve %59,8 olan IL, CAR ve KD numunelerinin biyooksidasyon deneyleri sonrasında, 24 saat süre ile yapılan siyanür liçi altın çözündürme verimleri sırasıyla %79,4, %69,82 ve %82,3' dür. Şekil 4.14' de IL, CAR ve KD cevherlerinde direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür liçi altın çözündürme verimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.14: IL, CAR ve KD cevherlerinde direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür liçi altın çözündürme verimleri (■ - Direkt CN liçi verimleri, ■ - Biyooksidasyon sonrası CN liçi verimleri)

Direkt siyanür liğinde siyanür tüketimi 48 saatte 23 kg/t, 24 saat için 18 kg/t olan İL cevherinde biyooksidasyon sonrası siyanür liğinde siyanür tüketimi 3,65 kg/t düşmüştür. CAR cevheri söz konusu olduğunda, direkt siyanür liğinde siyanür tüketimi 7,53 kg/t'dan, biyooksidasyon sonrası siyanür liğinde siyanür tüketimi 2,75 kg/t' a kadar düşmüştür. Şekil. 4.15' de IL ve CAR cevherlerinin direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür liçi deneylerinde siyanür tüketimi verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.15: IL, CAR ve KD cevherlerinde direkt ve biyooksidasyon sonrası siyanür liçi siyanür tüketimlerinin karşılaştırılması, kg/t (◇ - İL- CN, ■ - CAR - CN, △ - KD - CN, x -İL - BIOX - CN, × - CAR - BIOX- CN, o - KD - BIOX CN)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada direkt siyanür liçi ve numunelerin farklı asitler ile kademeli olarak liç edilmesi ve ara siyanür liçlerine maruz bırakılması sonucunda IL ve KD cevherlerinde altının yan taşlarla olan ilişkisi incelenmiştir.

İL ve KD cevherlerine yapılan direkt siyanür liçi deneylerinde 24 ve 48 saatlik altın çözünme verimlerinde ki farklılık göze çarpmaktadır. KD cevheri için 24 saatte %59 olan altın çözünme verimi 48 saat sonunda %73,69' a kadar yükselmiş ve IL cevheri söz konusu olduğunda ise 24 saatte % 43 olan altın çözünme verimi 48 saat sonucunda %73,06' ya yükselmiştir. Bu sonuçlar ışığında IL ve KD cevherlerinin 24 saatlik altın çözünme verimlerinin düşük olması, onların refrakterlik özelliğinden değil, yan taşların siyanisid özelliğinden kaynaklanmaktadır. KD cevheri için söz konusu durum ilk siyanür liçi basamağında yüksek Cu çözünme veriminden kaynaklanmaktadır, çünkü bakır iyonları reaksiyon enerjilerinin daha yüksek olmasından dolayı siyanür ile tepkimeye girmeye daha müsaittir. IL cevherinde ise altın çözünme verimi ve siyanür tüketimindeki (Au çözünme verimi 24 saat: %45, 48 saat: %73,06; CN Tüketimi 24 saat: 18 kg/t; 48 saat: 23 kg/t) artışı cevherin killi yapısından kaynaklandığı öngörülmüştür, nitekim killerin siyanür tutma özellikleri çeşitli literatür çalışmalarında belirtilmiştir.

İL ve KD cevherlerine yapılan %20 HCl asit liçi sonucunda altın çözünme verimleri sırasıyla %11,37 ve %11,21 oranında artış göstermiştir. Bununla birlikte HCl liçi sonucunda Fe ve S miktarlarında her iki cevher içinde kayda değer bir düşme gözlemlenmemiştir.

HNO₃ asit liçi sonunda, İL ve KD cevherlerinde altın çözünme verimleri sırasıyla %98,07 ve %96,92'ye ulaşmış ve liç sonunda Fe çözünme miktarları %90 ve %85' e kadar yükselmiştir. Sülfidli minerallerin çözündüğünü gösteren diğer önemli bir parametre ise demir ile birlikte çözünme gösteren kükürttür. IL ve KD cevherlerinde HNO₃ liçi sonunda demir çözünme miktarlarına paralel olarak kükürt çözünme

verimlerinde büyük bir artış göstermiştir. HNO_3 asit liçi sonucunda konsantredeki S miktarı %0,29'a düşmüş ve çözünme verimi %93'e ve KD cevherinde S miktarı %0,1'e düşmüş ve çözünme verimi %97'e kadar çıkmıştır. İşlem sonucunda Fe ve S miktarlarının bu denli azalması İliç cevherindeki sülfürlü minerallerin (pirit, arsenopirit ve az miktarda kalkopirit) varlığını kantitatif olarak göstermiştir.

Bu sonuçlar ışığında her iki altın cevherinde biyooksidasyona uygun olduğu tesbit edilmiştir. Bununla birlikte, İL altın numunesi biyolojik olarak okside edilebilir olsa da, yüksek arsenik içeriği nedeniyle tesis boyutunda sıkıntılara neden olabileceği düşünülmektedir. Biyooksidasyon sonrasında çözeltiye geçen arsenik bileşikler, arsenik oksitler olarak altın yüzeyini kaplar ve pasivasyona neden olarak altın verimini düşürürler (Marsheden ,2005). Diğer yandan, sülfürlü mineralin yapısından gelen demir bileşikler, basınçlı oksidasyon prosesi esnasında yüksek sıcaklık ve basınç altında arsenik ile skorodit oluşturarak çökmesiyle, arsenik pasivasyonunun önüne geçilebilir.

Kışladağ numunesi, düşük altın tenörü nedeniyle yığın liçi uygulanarak, hali hazırda Tüpraş Altın Madenleri A.Ş. tarafından kazanılmaktadır. Bununla birlikte cevherin sülfür (%3,47) ve demir (%3,81) içerikleri gözönüne alındığında, biyo-yığın liçi proseslerine uygunluk gösterdiği söylenebilir. Benzer özellikler gösteren cevherler için Newmont Madencilik iri boyutlu cevherlerin (1-3 ppm Au, %1-2.5 S) biyooksidasyonunda kullanılmak üzere BIOPROTM prosesi geliştirilmiştir.

İL, CAR ve KD numuneleri ile %10 pülpte katı oranında 15 gün süre ile yapılan biyooksidasyon deneylerinde Fe çözünme verimleri sırasıyla %35, %19 ve %38 olarak bulunmuştur. 15 gün sonunda pH değişimleri ise 1.27, 1.62 ve 1.47' dir. Demir çözünme verimi ve sülfürik asit oluşumundan dolayı gerçekleşen pH düşmesi bakteriyel popülasyonun biyolojik verimliliği hakkında bilgi veren parametrelerdir.

CAR numunesi söz konusu olduğunda, cevherin karbonatlı yapısından dolayı mikroorganizmaların cevhere adapte olmakta zorlandığı düşünülmekte ve biyooksidasyon veriminin beklenenden düşük çıkmasında bu adaptasyon zorluğunun özellikle ilk üç günlük süreçte pH artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. CAR cevheri direkt siyanür liçi altın çözünme verimi bakımından oldukça düşüktür (%1,74), bununla birlikte cevherin direkt siyanür liçindeki siyanür

tüketimi 7,53 kg/t olarak bulunmuştur. CAR cevheri %3,06'lık S, %3,08'lık Fe ve ağırlıkça %4' luk pirit içermesinin yanısıra %3,01 oranın total karbon içermektedir (Newmont Madencilik A.Ş' den gelen analizleri sonuçları). Bu kimyasal kompozisyon CAR cevherine çifte refrakterlik özelliği kazandırmakta ve karbonlu yapıların altın minerallerini adsorbe ederek siyanür ile reaksiyona girmesini engellemektedir (preg-robbing). Biyooksidasyon sonrasında CAR numunesinde altın çözündürme oranı %69,8' e yükselmiş ve siyanür tüketimi 2,75 kg/t' a inmiştir. 15 günlük biyooksidasyon deneyi sonunda, demir çözündürme oranının düşüklüğü gözönüne alınarak (%19), altın çözündürme verimindeki artışın sülfürlü minerallerin tamamının çözünmesinden ziyade karbonlu yapıların hem besiyerinin düşük pH' ı, hem de bakterilerin asit üretimi nedeniyle kaybolmasından kaynaklanmaktadır.

İliç numunesi ile daha önce yapılan çalışmalarda (Akçil ve ark., 2013), 24 saat sonunda %42 altın çözündürme verimine ulaşılmıştır. Buna karşın direkt siyanür liçi testlerinde 24 saatlik süre sonunda altın çözündürme verimleri (%45) uygunluk gösterse de, 48 saat sonucunda direkt siyanür liçinde altın çözündürme verimi %73' e çıkmıştır. Bu sonuçlar ışığında, verimlerde ki %30' luk fark aslında cevherin yapısındaki sülfürlü minerallerden kaynaklanan refrakterliğinden değil, ortamdaki yüksek miktardaki farklı siyanisidlerin liç sırasındaki davranış özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte biyooksidasyon sonucunda altın çözünme verimi %45' den %79,4' e kadar yükselmiştir. Direkt siyanür liçinde siyanür tüketimi 48 saatte 23 kg/t, 24 saat için 18 kg/t olan İL cevherinde biyooksidasyon sonrası siyanür liçinde siyanür tüketimi 3,65 kg/t düşmüştür. İL numunesi yüksek seviyede siyanür tüketimi gösteren bir yapıya sahiptir.

KD numunesinde biyooksidasyon sonrası altın çözünme verimi %82,48' e yükselmiştir ve siyanür tüketimi 2,0 kg/t'dan 0,75 kg/t'a kadar düşürülmüştür. Cevher yapısının biyooksidasyona uygunluğunun yanısıra, Kışladağ Altın Madeninde siyanür ile yığın liçi sonrası doygun çözelti (pregnant solution) yüksek bakır içeriği nedeniyle hem siyanürü geri kazanmak, hem de bakır konsantresi elde edilmesi amacıyla SART (sülfidizasyon-asidifikasyon-geri kazanım, koyulaştırma) sistemine beslenmektedir. Diğer taraftan yığın biyooksidasyonu/biyoliçi sonucunda bakır mineralleri biyolojik olarak çözündürüleceğinden siyanür tüketimini azaltacak ve ön-işlem sırasında hidrometalurjik olarak kazanılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Acevedo, F., Gentina, J.C., ve Garcia, N.** (1998). CO₂ supply in the biooxidation of an enargite-pyrite gold concentrate. *Biotechnology Letters*, 20(3), 257 – 259.
- Acevedo, F., Gentina, ve J.C., Valencia, P.** (2004). Optimization of pulp density and particle size in the biooxidation of a pyritic gold concentrate by *Sulfolobus metallicus*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 20, 865 – 869.
- Adams, M.D.** (2005). *Advances in gold ore processing, developments in mineral processing*, Amsterdam, Elsevier.
- Aikestyn, G.J.** (1980). *Thiobacillus acidophilus*: A study of its presence in *Thiobacillus ferrooxidans* cultures. *Can. J. Microbiol.* 26, 107-1065.
- Akçil A., Çiftçi, H., ve Öztürk, T.** (2007). Altın kazanımında tiyosülfat liçi uygulaması, *Madencilik Dergisi*, 46 (4), 31 – 45.
- Akçil A., ve Deveci, H.** (2008). *Mineral Biotechnology of Sulphides. Geomicrobiology. Science Publishers, Chapter 18, pp 1-62, 2008, Enfield, New Hampshire, USA.*
- Alacer Gold**, March 28, 2013. Technical Report on the Çöpler Mineral Resource Update Erzincan Province, Turkey.
- Allan, G.C., ve Woodcock, J. T.** (2001). A Review of the Flotation of Native Gold and Electrum, *Minerals Engineering*, Volume 14, No. 9, 931.
- Amankwah, R.K.** (2005). Biodegradation of sulfides and carbonaceous matter in refractory gold ores. Queen's University, Kingston, Ontario, Phd. Thesis, Canada.
- Amankwah, R.K., Yen, ve W.T., Ramsay, J.A.** (2005). A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores. *Mineral Engineering*, 18, 103-108.
- Amills, R., Gonzalez-Toril, E., Aguilera, A., Rodriguez, N., Fernandez-Remolar, D., Gomez, F., Garcia-Moyano, A., Malki, M., Oggerin, M., Sanchez-Andrea, I., ve Sanz, J.L.** (2011). From Rio Tinto to Mars: The Terrestrial and Extraterrestrial Ecology of Acidophiles, *Advances in Applied Microbiology*, 77, 41-70.
- Armstrong, S.E., ve Malhotra, D.** (1992). Can Diagnostic Leach Procedures Characterize Refractory Gold Ores?, *Proc. Randol Gold Conf.*, Vancouver, B.C., Randol Inst. Ltd., Golden, CO, USA, 155.
- Arriagada, F.J., ve Osseo-Asare, K.** (1984). Gold extraction from refractory ores: Roasting behavior of pyrite and arsenopyrite. *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, AIME, 367-385.
- Arslan, F.** (2012). Electrooxidation as a Pretreatment Process Before Cyanidation, *Nobel Metals*, 369-388.

- Arslan, F., ve Saymer, B.** (2000). Ammoniacal thiosulphate leaching of Ovacık gold ore, Mineral Processing on the verge of the 21st Century, Balkema, Rotterdam.
- Astudillo, C., ve Acevedo, F.** (2008). Adaptation of *Sulfolobus metallicus* to high pulp densities in the biooxidation of a flotation gold concentrate, Hydrometallurgy, 92, 11-15.
- Aydal, D.** (1989). Altınlı kuvars damarlarının (Kisecik-Hatay) mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi. Selçuk üniversitesi Bülteni, 4 (2), 26-40.
- Aydal, D.** (2000). Altın ve Jeolojisi, 82. Ankara.
- Aylmore, M.G.** (2005). Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores, Developments in Mineral Processing, 15, 501-539.
- Aylomere, M.G., ve Muir, D.M.** (2001). Thiosulfate leaching of gold- a review. Minerals Engineering, 14(2), 135-171.
- Bailar, J.C.; Emeleus, H.J., Nyholm, R., ve Trotman-Dickenson, A.F.** (1973). Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3-4, Pergamon. Oxford, England.
- Barbosa, O., ve Monthemius, A.J.** (1988). Precious Metals'89. TMS, Warrendale, PA.
- Brierley, J.A., ve Brierley, C.L.** (1973). A chemoautotrophic microorganisms isolated from an acid hot springs. Can. J. of Microbiology, 19, 183-188.
- Broadhurst, J.L., ve du Preez, J.G.H.** (1993). A thermodynamic study of the dissolution of gold in an acidic aqueous thiocyanate medium using iron (III) sulfate as an oxidant, Hydrometallurgy, 32, 317 – 344.
- Brock, T.D.** (1995). The road to Yellowstone and beyond. Annu. Rev. Microbiol. 49,1-28.
- Bryner, L.C., ve Jameson, A.K.** (1958). Microorganisms in leaching sulfide systems. Appl. Microbiol., 6, 281-287.
- Celep, O., Alp, I., Deveci, H., ve Vicil, M.** (2008). Characterization of Refractory Behaviour of Complex Gold/Silver Ore by Diagnostic Leaching, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 19, 707.
- Celep, O., Alp, I., Deveci, H., ve Yılmaz, T.** (2005). Characterisation of refractory behavior of Kaletaş (Turkey) gold ore by ultrafine grinding and diagnostic leaching, International Conference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection – SGEM. Bulgaria; International Scientific Conference SGEM, 169-176.
- Chandraprabha, M.N., Modak, J.M., Natarajan, K.A., ve Raichur, A.M.** (2002). Strategies for efficient start-up of continuous biooxidation process for refractory gold ores. Minerals Engineering, 15, 751-753.
- Chryssoulis, S.L., ve McMullen, J.** (2005). Mineralogical Investigation of Gold Ores, Developments in Mineral Processing, Volume 15, 21.
- Ciftci, H., ve Akcil, A.** (2013). Biohydrometallurgy in Turkish gold mining: First shake flask and bioreactor studies, Minerals Engineering, Volume 46-47, 25.
- Clark, D.A., ve Norris, P.R.** (1996a). *Acidimicrobium ferrooxidans* gen. nov., sp. nov.:mixed-culture ferrous iron oxidation with *Sulfobacillus* species. Microbiology, 142, 785-790.
- Clark, D.A., ve Norris, P.R.** (1996b). Oxidation of mineral sulphides by thermophilic microorganisms. Minerals Engineering, 9 (11), 1119-1125.

- Crundwell, F.K.** (2003). How do bacteria interact with minerals?. Hydrometallurgy, 71, 75-81.
- d'Hugues, P., Foucher, S., Galle-Cavalloni, ve Morin, D.** (2002). Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of mesophile and thermophile bacterial cultures. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, part A, Elsevier, 229-238.
- Dave, S.R., Gupta, K.H., ve Tipre, D.R.** (2008). Characterization of arsenic resistant and arsenopyrite oxidizing *Acidithiobacillus ferrooxidans* from Hutti gold leachate and effluents. Bioresource Technology, 99 (16), 7514-7520.
- Deng, T.L., Lao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.W., ve Belzile, N.** (2000). Investigations of accelerating parameters for the biooxidation of low-grade refractory gold ores. Minerals Engineering, 13 (14-15), 1543-1553.
- Deveci, H.** (2001). Bacterial leaching of complex zinc/lead sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria, Camborne School of Mines, University of Exeter, Ph.D thesis, U.K.
- Dew, D.W., Lawson, E.N., ve Broadhurst, J.L.** (1997). The BIOX process for biooxidation of gold bearing ores or concentrates. Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes, 45 – 79. Springer-Verlag, Berlin.
- Dunne, R.** (2012). Challenges and Opportunities in the Treatment of Refractory Gold Ores, ALTA 2012, Gold Conference.
- Eccleston, M., Kelly, D.P., ve Wood, A.P.** (1985). Autotrophic growth and iron oxidation and inhibition kinetics of *Leptospirillum ferrooxidans*. Planetary Ecology, 263 – 272.
- Emery, K.O., ve Schlee, J.** (1963). The Atlantic continental shelf and slope, A program for study, US Geol Surv. Circ. 483.
- Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G., ve Wells, J.A.** (2003). Recent advances in the development of an alternative to the cyanidation process: thiosulphate leaching and resin in pulp. Mineral & Metallurgical Processing., 20, 1-9.
- Fowler, T.A., Holmes, P.R., ve Crundwell, F.K.** (1999). Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. Appl. Environ. Microbiol., 65 (7), 2987-2993.
- Gasparrini, C.** (1993). General Principles of Mineral Processing, Gold and Other Precious Metals: From Ore to Market, 1st Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 63. ISBN 3-540-54976-5, 336s.
- Golovacheva, R.S.** 1979. Attachment of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* cells to the surface of sulfide minerals. Microbiology, 48, 528-533.
- Gonzalez-Contreras, P., Weijma, J. ve Buisman, C.J.N.** (2012). Continuous bioscorodite crystallization in CSTRs for arsenic removal and disposal, Water Research, Volume 46, 5883.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., ve Ryan, C.G.** (2005) Applications of PIXE and diagnostic leaching in the characterization of complex gold ores, Minerals Engineering, 18, 1010-1019.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., ve Butcher, A.R.** (2005). The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterization of visible gold in complex ores, Minerals Engineering, 18, 877-886.

- Grimse, E.J., ve Aylmore, M.G.** (1990). Roasting of arsenopyrite. Proceedings of Gold 1990, AIME, 397-410.
- Groudev, S.N., Spasova, I.I., ve Ivanov, I.M.** (1996). Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore. Minerals Eng., 9(7), 707-713.
- Guay, W.J.** (1981). The treatment of refractory gold ores containing carbonaceous materials and sulphides, Gold and Silver: Leaching, Recovery, and Economics, Proceedings from the 110th AIME Meeting, Chicago, USA, 22.
- Guay, W.J., ve Peterson, D.J.** (1975). Recovery of gold from carbonaceous ores at Carlin, Nevada. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 154, 102-104.
- Guerra, E., ve Dreisinger, D.B.** (1999). A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution, Hydrometallurgy, 51, 155-172.
- Guo, H., Deschenes, G., Pratt, A., Fulton, M., ve Lastra, R.** (2005). Leaching kinetics and mechanisms of surface reactions during cyanidation of gold in the presence of pyrite or stibnite. Mineral and Metallurgical Processing, 22(2), 89-95.
- Habashi, F.** (1966). The theory of cyanidation. Transactions of the Mineralogical Society of AIME, 235, 236-239.
- Hallberg, K.B., Sehlin, H.M., ve Lindström, E.B.** (1996). Toxicity of arsenic during high temperature bioleaching of gold-bearing arsenical pyrite. Appl. Microbiol. Biotechnol., 45, 212-216.
- Hansford, G.S.** (1997). Recent developments in modelling the kinetics of bioleaching sulphide minerals. Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes. 153 – 175. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Harley, T.J., ve Bath, M.** (2007). The Geobiotics GEOCOAT Technology – Progress and Challenges. Biomining, 97-112. ISBN-10-3-540-34909-x, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Harrison, A.P., Jarvis, B.W., ve Johnson, J.L.** (1980). Heterotrophic bacteria from cultures of autotrophic *Thiobacillus ferrooxidans*: relationships as studied by means of DNA homology, J. Bacteriol., 143, 448-454.
- Harrison, A.P., ve Norris, P.R.** (1985) *Leptospirillum ferrooxidans* and similar bacteria: Some characteristics and genomic diversity, FEMS Microbiology Letters 30, 99-102.
- He, Z., Fengling, G., Hui, Z., ve Yuehua, H.** (2009). Effects of L-cysteine on Ni-Cu sulfide and marmatite bioleaching by *Acidithiobacillus caldus*, Bioresource Technology, 100, 1383-1387.
- Henley, K.J., Clarke, N.C., ve Sauter, P.** (2000). Evaluation of a diagnostic leaching technique for gold in native gold and gold+silver tellurides, Mineral Engineering, 14(1), 1-12.
- Henley, K.J., ve Clarke, N.G.** (1995). Evidence for the Refractiveness of Gold-Silver Tellurides, Proc. Randol Gold Conf., Vancouver, B.C., Randol Inst. Ltd., Golden, CO, USA, 141.
- Hilson, G., ve Monhemius, A.J.** (2006). Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospect for the Future?, Journal of Cleaner Production, 14 (12), 1158-1167.

- Holmes, D.S., ve Bonnefoy, V.** (2007). Genetic and bioinformatics insights into iron and sulfur oxidation mechanisms of bioleaching organisms. *Biomining*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 281-307.
- Hutchins, S.R., Davidson, M.S., ve Brierley J.A.** (1986). Microorganisms in reclamation of metals, *Annu. Rev. Microbiol.*, 40, 311-336.
- Iglesias, N., ve Carranza, F.** (1994). Refractory gold-bearing ores: A review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques. *Hydrometallurgy*, 34, 383-395.
- Jackman, I.R., ve Sarbutt, K.** (1990). The Recovery of Gold from a Telluride Concentrate, *Proc. Randol GoM Conf.*, Randol Inst. Ltd., Golden, CO, USA, 55.
- Jerez, C.A.** (2009). Metal Extraction and Biomining, *Applied Microbiology: Industrial*, Elsevier. 407-420.
- Johnson, D.B.** (2007), Physiology and ecology of acidophilic microorganisms, *Physiology and Biochemistry of Extremophiles*. ASM Press, 257 – 270.
- Johnson, D.B.** (2008). Biodiversity and interactions of acidophiles: Key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 1367-1373.
- Johnson, D.B.** (2014a). Biomining – Biotechnologies for extraction and recovering metals from ores and waste materials, *Current Opinion in Biotechnology*, 30, 24-31.
- Johnson, D.B.** (2014b). Biomining in reserve gear: Using bacteria to extract metals from oxidized ores, *Minerals Engineering*, In Press, Corrected Proof, 2014.
- Johnson, D.B., ve Hallberg, K. B.** (2008), Carbon, iron and sulfur metabolism in acidophilic microorganism, *Advances in Microbial Physiology*, 2008, 54, 202-256.
- Johnson, D.B., ve Hallberg, K.B.** (2003). The microbiology of acidic mine waters. *Res. Microbiol.* 154, 466-473.
- Kelly, D.P., ve Harrison, A.P.** (1989). Genus *Thiobacillus*. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Vol. 3, 1842-1858.
- Kiriş, K.** (1994). Altın; ekonomik yataklarınma tipleri, arama safhaları ve maliyet, *Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları*, C:, 44-45, 50-61.
- Komnitas, C., ve Pooley, F.D.** (1990). Bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece *Minerals Engineering*, 3 (3-4), 295-306.
- Komnitsas, C., ve Pooley, F.D.** (1989). Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores. *Minerals Engineering*, 2(4), 449-457.
- la Brooy, S.R., Linge, H.G., ve Walker, G.S.** (1994). Review of gold extraction from ores, *Minerals Engineering*, 7(10), 1231-1241.
- Li, Jinshan, Safarzadeh, M.S., Moats, M.S., Miller, J.D., LeVier, K.M., Dietrich, ve M., Wan, Y. R.** (2012). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations, *Hydrometallurgy*, 113-114, 1-9.
- Lloyd, J.R., Anderson, R.T., ve Macaskie, L.E.** (2005). Bioremediation of metals and radionuclides. *Bioremediation: Applied Microbial Solutions for Real-World Environmental Cleanup*, 293-317.

- Logan, T.C., Seal, T., ve Brierley, J.A.** (2007). Whole-Ore Heap Biooxidation of Sulfidic Gold-Bearing Ores, *Biomining*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 113.
- Lorenzen, L.** (1995). Some Guidelines to the Design of a Diagnostic Leaching Experiment, *Minerals Engineering*, Volume 8, No. 3, 247.
- Lorenzen, L., ve van Deventer, J.S.J.** (1992). Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation, *Hydrometallurgy*, 30, 177.
- Luther, G.W.** (1987). Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim Cosmochim Acta* 51, 3193-3199.
- Macdonald, H.E.** (2007). Handbook of gold exploration and evaluation, Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC. ISBN: 978-1-84569-175-2.
- Malhotra, D.** (1993). Characterization of Refractory Gold Ores Through Diagnostic Leach Procedures,
- Marsden, J.O, and House, C.I.** (2006). Leaching, The Chemistry of Gold Extraction 2nd Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., (SME) Colorado, USA, 233.
- Meng, Y.Q.** (2005). A new extraction process of carbonaceous refractory gold concentrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 15 (5), 1178-1184.
- Miller, D.M., ve Hansford, G.S.** (1992). Batch biooxidation of a gold-bearing pyrite-arsenopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 5 (6), 613-629.
- Mohr, F., ve Schmidbaur, H.** (2004) Gold Chemistry, Applications and Future Directions in the Life Sciences, WILEY-VCH.
- Molleman, E., ve Dreisinger, D.** (2002). The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 1-21.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., ve Mills, A.L.** (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim Cosmochim Acta*, 51, 1561-1571.
- Muir, D.M., ve Aylmore, M.G.** (2002). Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. *Developments in Mineral Processing, Advances in Gold Ore Processing*, 15, 541-560.
- Nicol, M.J.** (1980). Anodic behavior of gold, Part II. Oxidation in Alkaline Solutions, *Gold Bulletin*, 13, 105-111.
- Norris, P.R., Barr, D.W., ve Hinson, D.** (1988). Iron and mineral oxidation by acidophilic bacteria: Affinities for iron and attachment to pyrite. *Biohydrometallurgy, Proceedings of the International Symposium 1987. Science and Technology Letters*, Kew, Surrey, 43-59.
- Norris, P.R., ve Ingledew, W.J.** (1992). Acidophilic Bacteria: Adaptations and Applications, *Molecular Biology and Biotechnology of Extremophiles*. Cambridge: Royal Society for Chemistry, 121 – 131.
- Norris, P.R., ve Kelly, D.P.** (1982). The use of mixed microbial cultures in metal recovery, *Microbial interactions and communities*, 443 – 474.
- Nyavor, K.I., ve Egiebor, N.O.** (1992). Application of pressure oxidation pretreatment to double-refractory gold concentrate, *CIM Bulletin*, 84(956), 84.
- Oygür, V.** (1996). Dünya altın madenciliği ve Türkiye'nin altın potansiyeli, *Jeoloji Mühendisliği*, 49. 55-62.

- Rawling, D.E.** (2007). Heavy metal mining using microbes, *Annual Review of Microbiology*, 56, 65-91.
- Rawlings, D.E., Dew, D., ve du Plessis, C.** (2003). Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. *Trends in Biotechnology*, 21 (1), 38-44.
- Rawlings, D.E., Tributsch, H., ve Hansford, G.S.** (1999). Reasons why "*Leptospirillum*"-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing-bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology*, 145, 5 – 13.
- Robert, F. Poulsen, K.H. ve Dube, B.,** (1997). Gold Deposits and Their Geological Classification, *Exploration Geochemistry*, 209-220.
- Rohwerder, T. ve Sand, W.** (2003). The sulfane sulfur of persulfides is the actual substrate of the sulfur-oxidizing enzymes from *Acidithiobacillus* and *Acidiphilium spp.*, *Microbiology*, 149, 1699-1710.
- Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., ve Sand, W.** (2003). Bioleaching review part A: Progress in bioleaching, fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63, 239-248.
- Rojas-Chapana, J.A., ve Tributsch, H.** (2000). Bio-leaching of pyrite accelerated by cysteine, *Process Biochemistry*, 35, 815-824.
- Rubisov, D.H., Papangelakis, V.G., ve Kondos, P.D.** (1996). Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1996, 35(4), 353-361.
- Sand, W., Gehrke, T., Hallman, R., ve Schippers, A. (1995).** Sulfur chemistry, biofilm and the (in)direct attack mechanism. A critical evaluation of bacterial leaching. *Appl. Microbiol. Biotech.* 43, 961 – 966.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., ve Schippers, A. (2001).** Biochemistry of bacterial leaching. Direct vs Indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159 – 175.
- Sandström, A., ve Petersson, S.** (1997). Bioleaching of a complex sulphide ore with moderate thermophilic and extreme thermophilic microorganisms. *Hydrometallurgy*, 46, 181-190.
- Schippers, A.** (2007). Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification, *Microbial Processing of Metal Sulfides*, 3-33.
- Schippers, A., ve Sand, W.** (1999). Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 319-321.
- Schippers, A., Jozsa, P.G., ve Sand, W.,** 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 3424-3431.
- Schippers, A., Nagy, A.A., Kock, D., Melcher, F., ve Gock, E.D.** (2008). The use of FISH and real-time PCR to monitor the biooxidation and cyanidation for gold and silver recovery from a mine tailings concentrate (Ticapampa, Peru), *Hydrometallurgy*, 5.
- Schippers, A., Rohwerder, T., ve Sand, W.** (1999). Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: Implications for bioleaching and biodepyritization of coal. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 52, 104-110.

- Schmitz, P.A., Duyvesteyn, S., Johnson, W.P., Enloe, L., McMullen, J.** (2001). Ammonical thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter. *Hydrometallurgy*, 60, 25-40.
- Schraufnagel, R.A.** (1983). Arsenic in energy sources: A future supply or an environmental problem? In *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives*. Van Nostrand Reinhold, Gaithersburg, MD., 17-40.
- Sedelnikova, G.V., Aslanukov, R.Y., ve Savari, E.E.** (1999). Study of the conditions of forming environmentally sound insoluble arseniferous products in the course of biohydrometallurgical processing of gold-arsenic concentrates. *Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century*, Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symp., Vol. A, Bioleaching, Microbiology, Chapter 1 Bioleaching, 769-778. ISBN:9780444501936.
- Senanayake, G.** (2005). The role of ligands and oxidants in thiosulphate leaching of gold. *Gold Bulletin*, 170-179.
- SGS Mineral Services.** (2013). Gold Balance- Submicroscopic Gold: A Critical Aspect of Refractory Gold Ores, T3 SGS 155.
- Silver, M., ve Lungdgren, D.G.** (1968). Sulfur-oxidizing enzyme of *Ferrobacillus ferrooxidans* (*Thiobacillus thiooxidans*). *Can. J. Biochem.*, 46, 457-461.
- Sönmez, V.N., Şanto, A.R., Özyılmaz, A., Yürür, M.O., Duyar, M., Evsenel, S., Tağtekin, Ö., Ataç, K.O., Uluçay, C., Güvenç, M.** (1999). Kıymetli madenler ve Piyasaları, İstanbul Altın Bırsası Yayınları -2, ISBN-975-94305-1-7, 210s., İstanbul.
- Steudel, R.** (1996). Mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1417-1423.
- Swash, P.M., ve Ellis, P.** (1986). The roasting of arsenical gold ores: A mineralogical perspective. *Gold 100: Proceedings of the International Conference on Gold*, Vol 2, South African Institute of Mining and Metallurgy, 259-274, South Africa.
- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü., ve Şen, Ş.** (2000). Thiosulphate: An alternative lixiviant for gold ore. *Mineral Processing in the verge of the 21st Century*, Balkema, Rotterdam, ISBN-9058091724.
- Tarkan, H.M.** (2002) Kalkopirit Flotasyonunda Bakteriyel Şartlandırmanın Mineral Yüzeyine Etkileri, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Teagu, A.,J, Swaminathan, C., van Deventer, J.S.J.** (1998). Evaluation of a diagnostic leaching technique for gold in native gold and gold+silver tellurides. *Minerals Engineering*, 11(6), 523-533.
- Temple, K.L., ve Colmer, A.R.** (1951). The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, 62, 605-611.
- Thomas, K.G., ve Cole, A.P.** (2005). Roasting Developments – Especially oxygenated roasting. *Developments in Mineral Processing*, Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 403-432, ISBN 0-444-51730-8.
- Tributsch, H.** (2001). Direct versus Indirect Bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 177-185.

- Tuovinev, O.H., ve Kelly, D.P.** (1972). Biology of *Thiobacillus ferrooxidans* in relation to the microbiological leaching of sulfide ores, Z. Allg. Mikrobiol., 12, 311.
- Ubaladini, S., Massidda, R., ve Abbruzzese, C.** (1994). Factorial experiments in the study of a biooxidative pretreatment for a conventional cyanidation of a Turkey arsenical gold ore, Proceedings of the 5th Int. Mineral Processing Symposium. Cappadocia, Turkish Mining Development Foundation, 403-410.
- Ubaladini, S., Veglio, Beochini, F., Toro, L., ve Abbruzzese, A.** (2000). Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. Int. J. Miner. Process., 60, 247-262.
- Ubaladini, S., Veglio, Toro, L., ve Abbruzzese, A.** (1997). Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: Study of some parameters and comparison with grinding. Int. Miner. Process., 52, 65-80.
- Ubaladini, S., Veglio, F., Toro, L., ve Abbruzzese, C.** (1997). Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: Study of some parameters and comparison with grinding. Int. J. Miner. Process, 52, 65-80.
- van Aswegen, P.C., Marias, H.J., ve Haines, A.K.** (1988). Design and operation of a commercial bacterial oxidation plant at Fairview. Proceedings of the Perth, International Gold Conference, Randol, Perth, 181-190.
- Wan, R.Y., Le Vier, K.M., ve Clayton, R.B.** (1995). Hydrometallurgical Process for the Recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores with Thiosulfate Lixiviant, Internatioanl Patent WO 95/04164.
- Wan, R.Y., ve Brierley, J.A.** (1997). Thiosulfate leaching following biooxidation pretreatment for gold recovery from refractory carbonaceous-sulfidic ore. Mining Engineering, 76, 76-80.
- Wan, R.Y., ve Le Vier, K.M.** (2003). Solution chemistry factors for gold thiosulphate heap leaching. Int. J. Miner. Proc., 72, 311-322.
- Wei, Y., Zhong, K., Adamov, E.V., ve Smith, R.W.** (1997). Semi-continuous biooxidation of chongyang refractory gold ore. Minerals Engineering, 10(6), 577-583.
- Weir, D.R., ve Berezowsky, R.M.G.S.** (1986). Pressure oxidation of refractory gold ores. Gold 100, Proc. Inter. Conf. on Extractive Metallurgy of Gold, 2, SAIMM, Johannesburg, 275.
- Wright, K.P.** (1961). Fluid Bed Roasting in the Red Lake Camp, C.I.M. Bulletin, 595-600.
- Yannopoulos, J.C.** (1991). The extractive Metallurgy of Gold, Springer, USA., 296.
- Yüce, A.E.** (1995). Altın gümüş içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinde tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 114s, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad :Yücel ÖZSOY
Doğum Yeri ve Tarihi :Kadıköy, 1987
E-Posta :ycl.ozsoy@gmail.com



ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** :2011, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Fakültesi

Yayınlar

1. Tanriver, N., Erkman, E., Kizilcan, N., Benli, B., Ozsoy, Y., Nanocomposite Production from Fiber Structure Sepiolite and Polysulfone, 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, Switzerland, June 16-18,2014.
2. Benli, B., Ozsoy, Y., Yavas, B., Tanriver, N., Erkman, E., Kizilcan, N., Performance Improvement of Hybrid Polysulfone Ultrafiltration Membrane Using Fiber Structure Sepiolite, XIV. International Mineral Processing Symposium & Exhibition, Turkey, October 15-17,2014.
3. Ozsoy, Y., Benli, B. Arslan, F., Department of Gold in Refractory Ores by Diagnosing Leaching Technique, XIV. International Mineral Processing Symposium & Exhibition, Turkey, October 15-17,2014.