

*Sülfür Cevherlerinin Flotasyonu 1:
Sülfür Minerallerinin Özellikleri ve Flotasyona
Etkileri*

Flotation of Sulphide Ores, I:

The Properties of Sulphide Minerals and Their Effects on Flotation

Duran KOCABAĞ (*)

OZET

Sülfür minerallerinin özyapısal özellikleri ile flotasyonları arasındaki olası ilişkiler tartışıldı. Yarı iletken özellikleri nedeni ile sülfür flotasyonunda elektrokimyasal tepkimelerin rolü değerlendirildi. Gerek cevher yatağında, gerekse cevherin zenginleştirilmesi sırasında oluşabilecek galvanik etkileşimin mekanizması açıklanarak flotasyonu nasıl etkileyebileceği örneklerle irdelendi.

ABSTRACT

The Possible relations between the characteristic properties of sulphide minerals and their flotation have been discussed. The role of electrochemical reactions due to their semi-conducting properties have been evaluated. The mechanism of the Galvanic effects which can occur during the processing of these minerals, as well as within their ore bodies have been explained and how it might affect the flotation has been examined with examples.

(*) Dr. Mad. Y. Müh., Toprak Enerji P.K. 3 Bozüyük-BİLECİK

1. GİRİŞ

Pratikte bir cevher hazırlama tekniği olarak flotasyonun, en yaygın ve başarı ile uygulandığı alan belkide sülfür cevherlerinin flotasyonla zenginleştirilmesidir. Buna rağmen flotasyon kimyası açısından en çok tartışılan ve araştırma konusu olan konu da yine sülfür minerallerinin ve cevherlerinin yüzey kimyası ve flotasyon özellikleri olagelmıştır.

Son yıllarda konuya ilgi artmış olup özel sempozyumlar düzenlenip, kitaplar hazırlanmıştır (IMM, 1980; AIME ve CIMM, 1985).

Bu durum her ne kadar bir çelişki gibi gözüküyorsa da, bir sülfür flotasyonu sistemini oluşturan elemanların yakından incelenmesi, bu çelişki gibi gözükken durumu anlamamıza yardımcı olacaktır.

Sülfür cevherlerinin flotasyonu ile ilgili olarak en çok tartışılan hususlar:

1. Sülfür minerallerinin doğal olarak yüzebilir olup olmadıkları (Natural floatability, Collectorless flotation).

2. Yüzdürülen veya bastırılan minerallerin yüzeylerinin niteliği.

3. Yüzdürülen minerallerin yüzeyindeki toplayıcı rolü oynayan reaktifin karakteri.

4. Rotasyonda değişik amaçlarla kullanılan reaktiflerin mineral yüzeyi ile tepkime biçimleri.

5. Bir sülfür flotasyonu sistemini oluşturan değişik elemanların: Mineraller, kimyasal reaktifler (Toplayıcılar, bastırıcılar, canlandırıcılar vs.) ve çeşitli iyonların birbiri üzerindeki etkileri.

Herhangi bir sistemde olduğu gibi, bir flotasyon sisteminde de, sistemin genel karakteri, sistemi oluşturan elemanların karşılıklı etkileşimi ile belirlenecektir. Bu yazıda sülfür minerallerinin öz yapısal özellikleri ele alınacak ve bu özelliklerin sülfür cevherlerinin flotasyonunu nasıl etkileyebileceği irdelenecektir.

2. SÜLFÜR MİNERALLERİNİN ÖZYAPISAL ÖZELLİKLERİ

Mineralleri flotasyon özellikleri yönünden

aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz (Tolun, 1984).

1. Polar ve metalik olmayan mineraller: Grafit, kömür, sülfür (Kükürt), talk. Bu mineraller doğal olarak yüzebilirlik özelliğine sahiptirler.

2. Ağır metallerin sülfürleri ve doğal (Native) metaller: Galen, kalkopirit, pirit, sfalerit, altın, bakır v.s.

3. Demir harici metallerin oksit mineralleri: Seruzit, smitsonit, malakit v.s.

4. Kalsiyum, magnezyum, baryum ve stronsiyum katyonları içeren uçaylı (polar) tuz tipi mineraller: Kalsit, baht, manyezit v.s.

5. Oksitler, silikatlar ve alumino silikatlar: Kuvars, feldspatlar, hematit, prolisit v.s.

6. Alkali ve toprak alkali elementlerin çözümlü tuzları: Silvit, longbenit, jipsiyum, kolamanit v.s.

Minerallerin yüzebilirlikleri yapılarındaki bağların iyonik karakterleri arttıkça azalır. Çeşitli minerallerin iyonik/kovalent bağlı olma oranları nicel olarak Şekil 1'de gösterildiği gibi düzenlenebilir (Aplan ve Fuerstenau, 1962; Tolun 1984).



Şekil 1. Çeşitli mineral gruplarında iyonik ve kovalent bağ oranının değişimi (Tolun 1984).

2.1. Sülfür Minerallerinin Kristal Kimyası

Bir mineralin bir gaz kabarcığına bağlanarak yüzebilmesi için, mineral yüzeyi ile ortamı oluşturan su molekülleri arasındaki yapışım (adhesion) kuvvetinin, su moleküllerinin birbiri- ne olan türdeş yapışma (cohesion) kuvvetinden küçük olması gerekir.

Çizelge 1. Metal Sülfürlerinin Sudaki Çözünürlük Oranları (Fuerstenau, 1978)

Metal Sülfürü	Çözünürlük Oranı
FeS	$2,5 \times 10^{-19}$
ZnS	$2,6 \times 10^{-26}$
PbS	$3,4 \times 10^{-28}$
CuS	$4,0 \times 10^{-36}$
Cu ₂ S	$8,0 \times 10^{-49}$
Ag ₂ S	$6,3 \times 10^{-52}$

Çizelge 1'de görüldüğü gibi, sülfür minerallerinin su ortamındaki çözünürlükleri çok düşüktür (Fuerstenau, 1978). Çözünürlüklerinin bu kadar düşük olması, su ortamında nisbeten eylemsiz (inert) olmaları gerektiğini gösterir. Fakat gerçek durum biraz farklıdır. Çünkü sülfür minerallerinin su ortamındaki dengeliliği, oksit minerallerinde olduğu gibi sadece pH'ya bağlı olmayıp, redoks koşullarına, potansiyele de bağlıdır (Sato ve Mooney, 1960; Sato, 1960 a, b). Oksijenli ortamda termodinamik olarak dengesizdirler ve yüzeyleri oksitlenerek S_n^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} ve metal iyonları veya pH'ya bağlı olarak metal oksitleri/sülfoksitleri oluştururlar.

Sülfür minerallerinin önemli oksidasyon tepkimeleri Çizelge 2'de genel olarak gösterilmiştir. Oksidasyon ürünlerinin sudaki çözünürlükleri esas sülfürlerden daha fazladır. Örneğin; $PbSO_4$: $10^{-7.9}$, $PbSO_3$: $10^{-11.1}$, $PbCO_3$: $10^{-12.8}$ ve $Pb(OH)_2$: $10^{-14.4}$ (Learmont ve Iwasaki, 1984).

Çizelge 2. Sülfür Minerallerinin Çeşitli Oksidasyon Tepkimeleri

$MS = M^{2+} + S + 2e$	(1)
$MS + 2H_2O = M(OH)_2 + S + 2H^+ + 2e$	(2)
$2MS + 7H_2O = 2M(OH)_2 + S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8e$	(3)
$MS + 6H_2O = M(OH)_2 + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	(4)
$MS + 1/2O_2 = MO + S$	(5)
$MO + 2S + O_2 = MS_2O_3$	(6)
$MS + 2O_2 = MSO_4$	(7)

Sülfür minerallerinde, diğer birçok mineral gurubundan farklı olarak, sülfür atomu ile onu çevreleyen atomlar arasındaki bağ genellikle kovalent olup iyonik karakterleri çok azdır. Bu minerallerin parlaklık, elektrik iletkenliği gibi metali özellikleri, bağların almaşık (alternatif) konumlar arasında yankılandığını (resonate) ve bazı atomların metallerde olduğu gibi metali yörengeye (ortibal) sahip olduğunu gösterir (Pauling, 1970; Burns ve Vaughan, 1970; Hoberg ve Schneider, 1975). İletkenlikleri metaller kadar yüksek olmayıp, yarı iletkenlerdir (Pickart, 1970; Shuey, 1975; Vaughan ve Craig, 1978).

Pirit grubu minerallerde serbest elektron sayısının $FeS_2 > CO_2 > NiS_2 > CuS_2$ şeklinde değiştiği tesbit edilmiştir (Burns ve Vaughan, 1970). Serbest elektron miktarı arttıkça, kovalent bağın oranı ve minerallerin ışık yansıtma özelliği (reflectivity) artar.

Metal ve sülfür atomları arasındaki yaygın kovalent bağlanma, bağ yapmayan e_g^* ve t_{2g}^* yörüngelerindeki (orbital) elektronların serbestleşmesine neden olur. e_g^* yörüngesine etkinleştirilen (activated) elektronlar katyonlardan serbestleşirler. Bu da piritin nisbeten yüksek ışık yansıtıcılığına, parlaklığına neden olur. Pirit grubu minerallere benzer bir durumun PbS , CuS gibi monosülfürler için de geçerli olacağı ileri sürülmüştür. ZnS 3d yörüngesi tamamlanmış elektronik biçimlenmeye (Configuration) sahiptir. Bu durum Demir (2), Kobalt (2) ve Nikel (2)'ye göre daha düşük kovalent bağlanmaya ve yüksek fermi seviyesine neden olur.

Farklı cevher yataklarından temin edilen mineraller gerek fiziksel, gerekse kimyasal özellikleri yönünden farklılıklar gösterebileceği gibi, aynı yataktaki mineraller de kristallografi ve bileşim yönünden farklılaşmaya uğrayabilirler. Smith (1942) farklı kaynaklardan gelen piritlerin özellikleri arasındaki değişimi inceledi ve minerallerin özelliklerindeki değişimin iki farklılaşmadan kaynaklandığını ileri sürdü. Bunlardan birincisi minerallerin bileşimindeki farklılıklar, diğeri ise kristal yapınınmasıdır.

Bileşimindeki değişimin genellikle sülfür eksilmesi şeklinde olduğu ($FeS_2 \rightarrow FeS_{1.94}$) ve bunun da mineralin elektriksel direncini azalttığı belirtilmiştir. Bu sülfürce eksik numunenin bünyesindeki sülfürlerden bazılarının yerini demir alırsa beklenen bir durumdur. Piritin yapı birimi, herbiri üç demir atomu ile temas halinde bir çift sülfür atomu olarak düşünülebilir. Eğer bir demir atomu sülfür atomlarından birinin yerini alırsa, yer değiştiren demir atomu etrafındaki üç demir atomu arasındaki bağ, normal demir-sülfür bağlanmasına göre daha metalik olacaktır.

Mineralin stokiyometrisindeki değişiklik, elektronik özelliklerinin değişmesine neden olur. Örneğin, yapıda sülfür eksikliği olan mineraller n-tipi yarı iletken özelliğe sahipken, sülfür fazlası olan mineraller p-tipi yarı iletkenlerdir. Elektronik özelliklerdeki böyle bir değişim, mineralin flotasyon özelliklerini büyük oranda etkileyebilir (Maust ve diğ., 1976; Aplan ve diğ., 1978).

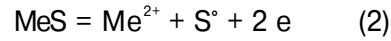
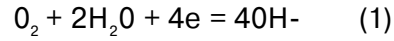
İkincil kristal yapılanmasının minerallerin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi, Dileşimdeki değişimlerden daha fazladır (Smith, 1942). İyi gelişmiş akıntı (leanage) yapısına sahip kristallerin direnci daha yüksektir ve büyük negatif direnç ısı katsayısına sahiptirler. Düzgün kristaller ise düşük direnç ve pozitif direnç ısı katsayısı gösterirler. Piritin metallere karşı termoelektrik potansiyeli de mineralin direnç ısı katsayısına ve dolayısı ile ikincil yapılanmasına bağlıdır. Doğada yaklaşık $135^{\circ}C$ 'in üzerinde oluşan piritlerin izotropik olduğu, oda sıcaklığında soğuduğu, zamanla bu özelliklerini muhafaza ettikleri, bu sıcaklığın altında oluşan piritlerin ise anizotropik olduğu ileri sürülmüştür. Minerallerin bünyesindeki bu yapısal değişimler, minerallerin toplayıcı ile tepkimesini etkileyebilir (Patel ve Rao, 1965).

Sülfür minerallerinin kristal kimyaları ve mineral/su ara yüzeyindeki kuvvetlerin niteliği irdelendiğinde, bu minerallerin, oksijensiz inert ortamda su ısladıklarının çok düşük olacağı, hidrofobic olmasalar bile, yağışlanırlar (oleophilic) olabilecekleri ileri sürülmüştür (Kocabağ ve diğ., 1990 a. b.).

3. SÜLFÜR MİNERALLERİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

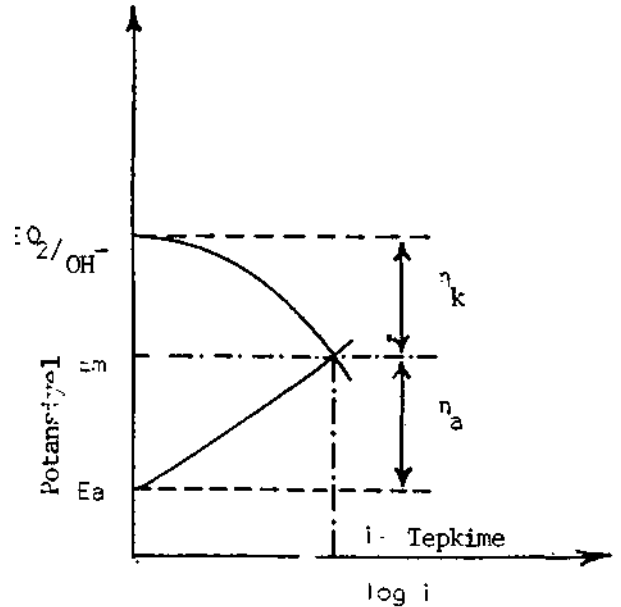
Elektriği iletme özellikleri nedeni ile, sülfür mineralleri, elektrot tepkimelerinin oluşumu için elektron kaynağı veya alıcısı olabilirler, örneğin kendi yüzeylerinin oksitlenmesinde olduğu gibi (Brodie, 1969).

Oksijen veya diğer suda çözünür oksidan reaktiflerin varlığında, iletken mineral/sıvı ara yüzeyi potansiyeli, aşağıdaki tepkimelerle ifade edilen EO_2/OH^- ve minerallerin oksitlenme/indirgenme (E_a) tersinir potansiyelleri arasında bir "karşık" (mixed) potansiyel (E_m) değerine uyarlanır.



Burada Me^{2+} herhangi bir metal iyonudur. Böylece oksijenin (veya oksidan reaktifin) katodik indirgenmesi ile, mineralin anodik oksitlenmesi, elektron dengesini sağlayacak şekilde aynı hızda ve birbirini tamamlayan eş zamanla elektrokimyasal tepkimeler olarak gerçekleşir.

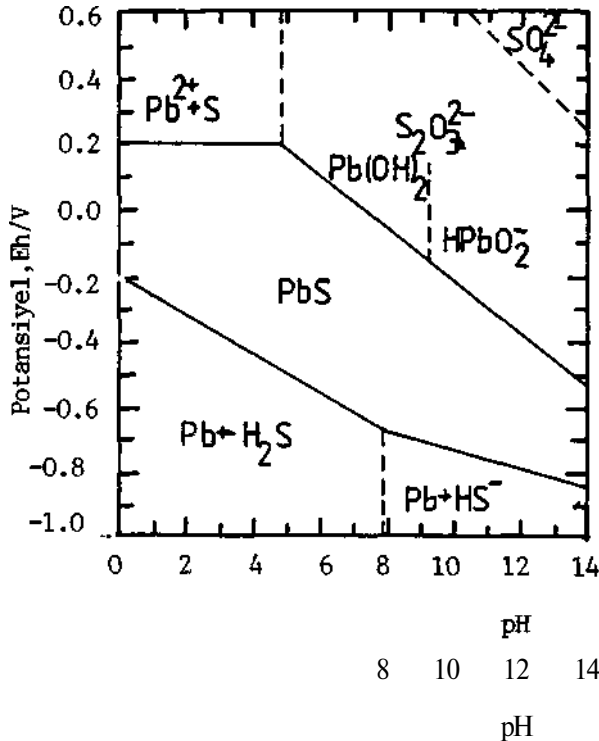
Şekil 2'de görüldüğü gibi, potansiyel farkı $EO_2/OH^- - E_m = T_k$ ve $E_m - E_a = T_a$ a tepkime-



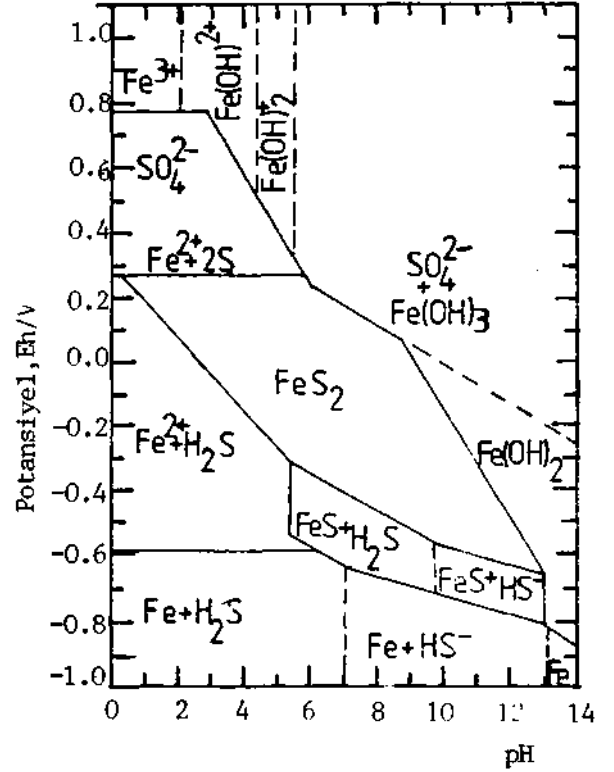
Şekil 2. Mineral yüzeyinde "karma potansiyel" oluşumunun şematik Evans diyagramı.

nin sürmesi için gerekli artı değer potansiyelleri (overpotential) oluştururlar. Buda katodik ve anodik yarım hücre (half cell) tepkimelerinin denge halinden uzaklaşarak belli bir hızla sürmesine neden olur. Yani oksijen mineralin yüzeyini katodik olarak polarize eder. İletken mineral devreyi tamamlar ve metallerin korozyonunda olduğu gibi mineralin oksitlenmesi ile sonuçlanan bir elektrokimyasal proses oluşur.

Belli bileşimdeki su ortamı ile temas halindeki sülfür mineralinin termodinamik olarak uygun tepkimeleri Şekil 3 ve 4'de Pb-S-H₂O ve Fe-S-H₂O sistemleri için gösterildiği gibi Eh-pH diyagramları ile ifade edilebilir. Eh-pH diyagramları ilk önce Pourbaix (1966) tarafından metaller için geliştirilmiş, daha sonrada Garrels ve Christ (1965) tarafından minerallere uygulanmıştır. Herhangibir mineralin durum potansiyelini (rest potential) uygun Eh-pH diyagramları ile karşılaştırmak sureti ile mineralin denge durumu ve yüzeyin niteliği tahmin edilebilir. Bu diyagramlardan faydalanırken, termodinamik olarak mümkün olan tepkimelerin kinetiği ile ilgili herhangi bir bilgi içermediklerini unutmamak gerekir.



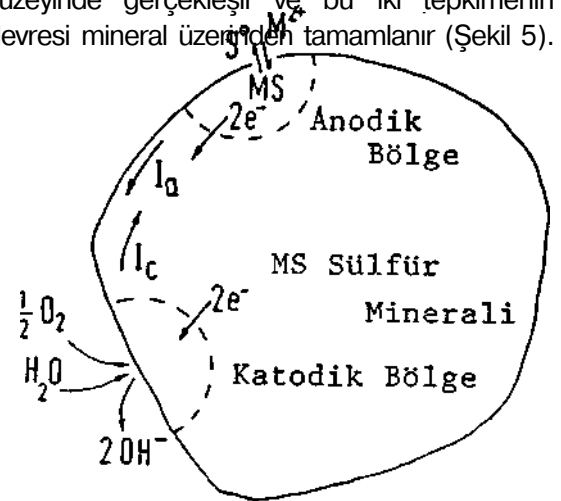
Şekil3. Pb-S-H₂O sisteminin 298 K ve 10⁻⁶ M çözelti ürünündeki Eh-pH diyagramı.



Şekil 4. Pb-S-H₂O sisteminin 298 K ve 10⁻⁶ M çözelti ürünündeki Eh-Ph diyagramı.

Şekil 4. Pb-S-H₂O sisteminin 298 K ve 10⁻⁶ M çözelti ürünündeki Eh-Ph diyagramı.

3.1. Sülfür Minerallerinin Galvanik Etkileşimi
Eğer tek bir mineral sözkonusu ise, hem katodik hemde anodik tepkime aynı mineral yüzeyinde gerçekleşir ve bu iki tepkimenin devresi mineral üzerinden tamamlanır (Şekil 5).



Şekil5. Sülfür minerali tanesi üzerinde anodik ve katodik bölgelerin oluşumu.

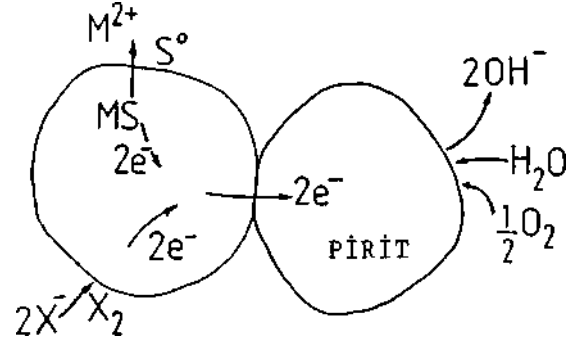
Bu durumda mineral yüzeyinde katodik ve anodik tepkimelerin hızları birbirine eşit olacaktır; $I_a = I_k$, fakat eğer mineral durum potansiyeli farklı bir mineral veya iletkenle kısa devre yaptırılır veya temas ettirilirse, örneğin; sülfür cevherlerinin öğütülmesi ve flotasyon pülplerinin koşullandırılması sırasında olabileceği gibi, mineral cevher içindeki diğer sülfür minerallerinin ve çelik öğütme ortamının durum potansiyellerinin görece değerlerine bağlı olarak katot veya anot haline gelebilecektir.

Mineralin bir başka sülfür minerali veya çelik öğütme ortamı ile teması neticesi, Galvanik bir hücre (Galvanic cell) oluşur (Kocabağ ve Smith, 1985).

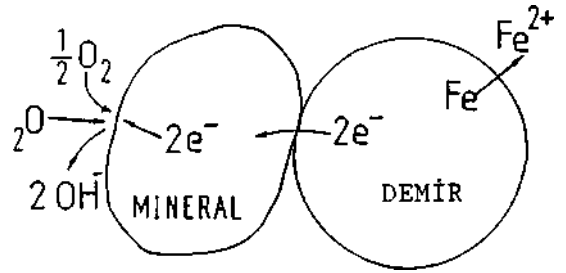
Çizelge 3. Çeşitli Sülfür Minerallerinin pH4'deki Durum Potansiyelleri (Majima 1969)

Mineral	Durum Potansiyeli, V
Pirit	0,66
Markasit	0,63
Kalkopirit	0,56
Sfalerit	0,46
Kovalit	0,45
Bornit	0,42
Galen	0,40
Arjantit	0,28
Stibnit	0,12
Molibdenit	0,11

Çizelge 3'de görüldüğü gibi, durum potansiyeli en yüksek olan mineral pirittir (Majima, 1969). Eğer mineral, örneğin galen, durum potansiyeli daha yüksek olan bir mineralle, örneğin piritle temas ettirilirse (Şekil 6a), mineral anodik olarak polarize olacaktır (Rao ve diğ., 1976; Petruk ve Highson, 1977). Mineral yüzeyindeki anodik kısmi akım (I_a), katodik kısmi akımdan (I_k) daha büyük olacak ve mineral yüzeyinden net bir anodik akım fazlası geçecektir. Kısmi akımların cebirsel toplamı, I_{g_a} , (katodik akım negatif alınmak sureti ile) mineralin galvanik oksidasyonuna eşit olacaktır.



(Q) Sülfür minerali-Pirit

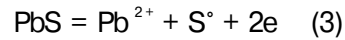


(b) Sülfür minerali-Demir

Şekil 6. Sülfür mineralleri ve minerallerle iletken öğütme ortamı (demir) arasında galvanik hücre oluşumu.

$$I_{g_a} = I_a + I_k$$

Netice olarak mineralin oksitlenmesi, örneğin PbS için,



hızlanır.

Durum potansiyeli daha yüksek olan (daha soy) mineral yüzeyinde ise tepkime (1)'de görüldüğü gibi oksijen katodik olarak indirgenir. Dolayısı ile daha soy bir mineralle temas mineralin oksidasyonunu artırır. Eğer mineralin oksitlenmesi tepkime (3)'e benzer şekilde gerçekleşirse, mineral yüzeyinde sülfür (S^0) oluşumu artacaktır. Oluşan sülfür, mineralin toplayıcısız flotasyonuna neden olabilir.

Kısmi anodik akımın miktarı, mineralin oksitlenme hızının bir ölçümüdür. Galvanik oksidasyon akımı (I_{g_a})'nın toplam anodik akıma (I_a) oranı galvanik çiftteki mineralin oksidasyonunda

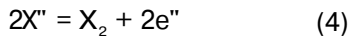
galvanik etkinin payını belirtmek üzere kullanılabilir.

$$a = \frac{I_{ka}}{I_a} = 1 + \frac{I_k}{I_a} \quad (a < 1)$$

Eğer mineral daha aktif bir mineral veya metalle temas ettirilirse (Şekil 6b), bu durumda anodik kısmı akım, serbestçe korozyona uğrayan mineral yüzeyindeki anodik kısmı akımdan daha düşük olacak, fakat katodik kısmı akım artacaktır. Bu durumda galvanik akım hücreden geçen katodik akımın bir parçası olacak ve anodu oluşturan elemanın oksitlenmesi artarken, asıl mineralimizin oksitlenmesini önleyen indirgen bir ortam oluşacaktır (Pavlica ve Iwasaki, 1982; Iwasaki ve diğ., 1983; Adam ve diğ., 1984 a.b).

Pirit üzerinde yapılan elektrokimyasal incelemeler bu mineralin doğal durumda yaklaşık 0.6 V durum potansiyeli ile elektrokimyasal olarak pasif olarak nitelenebileceğini göstermiştir (Peters ve Majima, 1968). Bu nedenle pirit diğer sülfür mineralleri ile galvanik temas halinde bulunduğu zaman, diğer sülfür minerallerinin oksitlenmesini hızlandırır. Gottschalk ve Buckler (1910, 1912) piritin varlığında galen, sfalerit ve kovalinin 8-20 kez daha hızlı oksitlendiklerini tesbit ettiler. Majima (1969), piritle beraber olduklarında, galen, sfalerit ve kalkopiritin pH 2'de oksitlenmesi ile mineral yüzeyinde daha fazla S° oluştuğunu belirledi. Bu şekilde mineral yüzeyinde oluşan S°, mineralin yüzeyliliğini arttırabileceği gibi, sülfür cevherinin selektif flotasyonunu güçleştirebilir de.

Cevherin piritçe zengin olması sadece daha aktif diğer sülfür minerallerinin oksidasyonunu hızlandırmakla kalmayıp, sülfür flotasyonunda kullanılan tiol toplayıcıların, örneğin ksantatların,



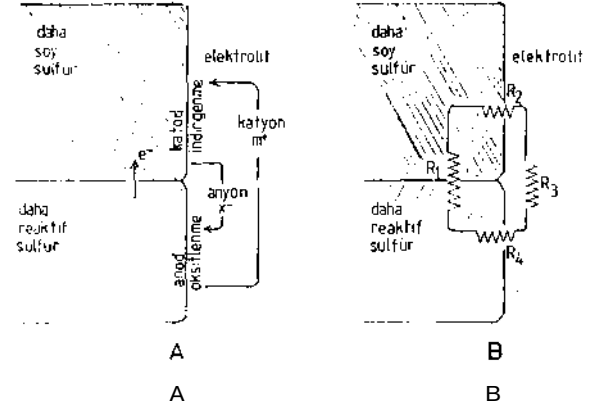
şeklinde oksitlenmesini de hızlandırarak ditiolatların oluşumuna neden olabilir. Nötr organik yağlar olan ditiolatlar, hernekadar toplayıcı özelliğine sahipselerde, ayrımsız olarak bütün minerallerin yüzeyine absorbe olabileceklerinden, flotasyonun selektivitesine zarar verebilir-

ler (Majima ve Tokada, 1968).

Nowak ve diğ., (1984) çeşitli mineral çiftleri arasındaki galvanik etkileşimi, çiftin anodundaki korozyona göre mukayese ettiler ve bunun aşağıdaki sıraya göre değiştiğini tesbit ettiler.

Galen-pirit > kalkosit-pirit > kalkosit-kalkopirit > galen-kalkopirit > kalkopirit-pirit (çiftlerden birincisi anot ikincisi katotdur).

Herhangi bir galvanik çiftte (Şekil 7A'da gösterildiği gibi), galvanik çifti oluşturan mineralerin durum potansiyelleri arasındaki fark, galvanik prosesin itici gücüdür. Galvanik akımın miktarını sınırlayan birçok faktör arasında:



Şekil 7. Sülfür minerallerinin başka bir sülfür minerali veya metalle teması neticesi oluşan galvanik hücrenin işleyiş modeli.

- 1 - Minerallerin ve sıvı ortamın elektrik dirençleri.
- 2 - Mineraller arasında düzenleyici (rectifying) temas olma olasılığı.
- 3 - Galvanik çifti oluşturan elemanların yüzeylerinde, elektrotlar arasında tepkenlerin yavaş taşınmasından dolayı oluşabilecek derişim artı değer potansiyelleri (Concentration overpotentials).
- 4 - Minerallerin yüzeylerindeki proseslerin aktivasyon artı değer potansiyelleri (activation overpotentials) sayılabilir (Nowak ve diğ., 1984; Wranglen 1972).

Şekil 7B'de görüldüğü gibi sistem akımın geçişini kontrol eden dört elemanlı bir elektrik devresi olarak temsil edilebilir. Geçen toplam

akım elektrokimyasal tepkimenin hızının bir ölçümüdür (Thornber, 1975a). Elemanlardan her biri prosesin yavaşlamasına neden olan bir iç direnç (impedans) olarak değerlendirilebilir. Bu iç dirençlerden, R₁: Temas ara yüzeyindeki akımın geçişine karşı direnci, R₂: Katodik mineral/elektrolit ara yüzeyindeki indirgenme prosesini kontrol eden kinetik parametreleri, R₃: Sıvı içinde iyon yoluyla şarj taşınmasına karşı olan direnci ve R₄: Daha aktif elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki anodik oksidasyon prosesini kontrol eden kinetik parametreleri ifade eder.

İç dirençleri toplamı (R₁+R₂+R₃+R₄) küçük olan prosesler öncelik kazanacaktır (R^{\wedge} Galvanik çifti oluşturan minerallerin (veya metal) özelliklerine, yani yüzeylerin impedanslarına bağlıdır. Dolayısı ile mineralden minerale değişeceği gibi, farklı kaynaklardan gelen aynı cins mineral numuneleri için de değişebilir. R₂ sıvı içindeki iyonların cinsi ve derişimlerine bağlı olarak değişecektir. R₄ Galvanik temasın olduğu ortamda elektrokimyasal olarak en az dengeli olan mineraller ve metaller için minimum olacaktır. Bu sülfür mineralleri için büyük olasılıkla minerallerin oksijen indirgeme aktiviteleri ile (pirit > kalkopirit > arsenopirit > pirotit > galen) (Rand, 1977) aynı sırayı izleyecek, fakat ters yönde artacaktır. Örneğin: Galen > pirotit > arsenopirit > kalkopirit > pirit. R₂ indirgenecek ajanın, oksijen, en aktif olduğu ve tepkimenin aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu zaman en az olacaktır ve yukarıda belirtilen minerallerin oksijen indirgeme aktivitelerini izlemesi beklenebilir.

Bu açıklamalar, oksitleyici reaktif olara" k oksijenin varlığını ve anotunda herhangi bir yavaşlatıcı etmen olmadan oksitlendiğini varsayarak geliştirilmiştir. Gerçek bir flotasyon pül-pünde ise, bastırıcılar, canlandırıcılar, toplayıcılar vs. gibi tepkenler tepkimeye girerek farklılaşmaya neden olurlar. Dolayısı ile R₂ ve R₄ aynı zamanda bu tip reaktiflerin varlığına, oluşacak yeni mineral yüzeylerinin özelliklerine ve pH'ya da bağlı olacaktır. Ayrıca gang minerallerinin karakterleri ve bu minerallerden gelen iyonlarda en son durumun belirlenmesinde önemli olacaktır.

Buraya kadar basit iki elektrotlu bir galvanik hücreyi ele aldık. Gerçek bir flotasyon sisteminde ise, cevher genellikle birden fazla sülfür minerali içerir. Hepsi de hem birbirleriyle hem de öğütme ortamı ile temas halindedirler. Bu, durumu daha da karmaşık yapar (Pozzo, Malicsi ve Iwasaki, 1990).

Genel olarak çok elemanlı bir sistem içindeki herhangi bir mineralin davranışı, sadece mevcut sistem içindeki potansiyelleri farkı en yüksek olan iki elemanın özelliklerine bağlı olmayıp, bütün sistem elemanlarının efektif potansiyellerine ve aynı zamanda görelî yüzey alanlarına ve dirençlerine de bağlı olacaktır.

Herhangi bir mineralin özgün polarizasyonu ne kadar düşükse (nisbi olarak geniş yüzey alanı) diğer minerallerin dağılımı üzerindeki etkisi o kadar fazla olacaktır (Tomashov, 1966). Dolayısı ile, daha etkin katotların yüzeylerindeki bir artış (örneğin pirit) aradaki katotların anota dönüşmesine neden olacaktır. Benzer şekilde güçlü anotların polarizasyonundaki bir düşme (yüzey alanının veya potansiyelinin artması nedeni ile) ortadaki minerallerin katodik durum almalarına neden olacaktır. Örneğin eğer piritçe zengin bir bakır-kurşun-çinko cevherinin yumuşak çelikten bir değirmende öğütülmesi durumu ele alacak olursak, pirit ve çelik sırası ile en soy ve en aktif potansiyeli sahiptirler ve dolayısı ile sırası ile katot ve anot olacaktır. Bakır, kurşun, çinko sülfürleri ise, çeliğe karşı herbirinin potansiyeli daha yüksek olduğu halde katot yerine anot olabilirler ve oksitlenerek yüzeylerinde sülfür (S⁰) oluşturabilirler. Bu da bu minerallerin selektif flotasyonunu güçleştirebilir.

Çok elektrotlu elektrokimyasal sistemlerin aşağıdaki özellikleri, kompleks sülfür cevherlerinin öğütülmesine ve flotasyonuna ışık tutabilir (Tomashov, 1966).

- Başlangıç potansiyeli en pozitif olan elektrot her zaman katot, en negatif olan ise her zaman anot olacaktır.
- Elektrotların dirençleri düştükçe, çok elektrotlu sistemlerin belirlenmesinde,

elektrotların polarizasyon karakteristikleri daha belirleyici hale gelirler. Ters durumda, tek tek elektrotların dirençleri arttığında ise, sistemin çalışması elektrotların polarizasyon karakteristiklerinden daha çok, büyük oranda ohmik dirençler tarafından belirlenir. Çeşitli sülfür minerallerinin dirençleri Çizelge 4'de gösterilmiştir (Parasnis, 1956).

- c) Eğer ara elektrotların başlangıç potansiyelleri ana katodun potansiyeline daha yakınsa anot olma ihtimalleri daha yüksektir. Ters durumda eğer ara elektrotların potansiyelleri ana anota daha yakınsa bunların katot olma eğilimleri daha yüksektir.
- d) Ana katodun ana anota göre polarizasyonu düştükçe, ara elektrotların anot olarak davranma ihtimali artar. Benzer şekilde, ana anodun polarizasyonun nisbeten düşük olması ise, ara elektrotların katot olarak davranma olasılığını artırır.

Çizelge 4. Bir Sülfür Cevherinin Flotasyonuna Etki Eden Belli Başlı Etmenler (de Wall 1979)

Parametreler	Değişkenler
İnsan girişimi ile kontrol edilemeyen doğal parametreler	- Jeolojik çevre - Primer cevher mineralojisi - Primer mineral kimyası - İkincil (süpercen) mineral kimyası
Nisbeten insan tarafından B kontrol edilebilen parametreler	Minerallerin serbestleşmesi Flotasyon kimyası: Flotasyon ajanları ile tepkimeler, pH, Eh vs.

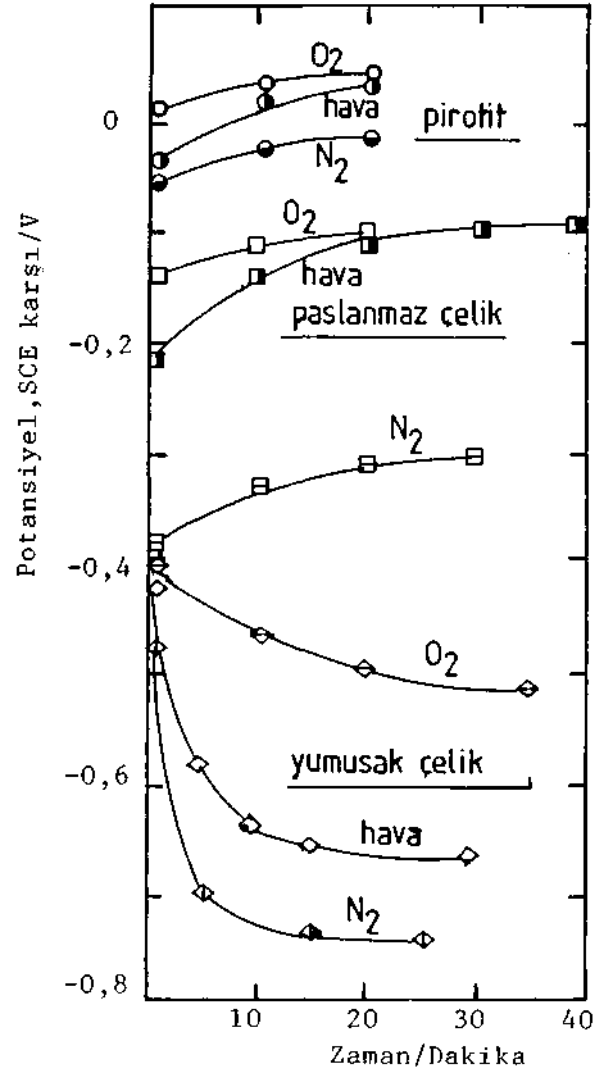
4. SÜLFÜR MİNERALLERİNİN ÖGÜTME ORTAMI İLE ETKİLEŞİMİ

Bütün cevher zenginleştirme işlemlerinde, birden fazla mineral içeren cevherin, ayrılacak minerallerin birbirinden serbestleşmesini sağlayabilmek için, zenginleştirme işleminden önce öğütülmesi gerekir. Çok ince tane boyutlarına öğütme kristal kafesinde çarpılmalar, polimorf değişimler ve mineral yüzeyinin değişikliğe uğramasına neden olur (Lin ve diğ., 1972, 1975). Bu değişimler minerallerin daha sonra

maruz kalacağı prosesleri, örneğin flotasyon, liç v.s., etkileyebilir.

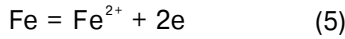
Pratikte tesis düzeyinde otojen ve yarı otojen öğütmede uygulanıyorsa da, en yaygın öğütme yöntemi, cevherin çelik, çubuklu ve bilyeli değirmenlerde öğütülmesidir. Değirmen astarları ise çelik veya plastik olabilir. Laboratuvar incelemelerinde çeşitli çelik ve seramik öğütme ortamı ile çeşitli çelik, akik taşı (agade) ve seramik değirmenler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yukarıda da işaret edildiği gibi çeliklerin durum potansiyelleri, sülfür minerallerinden



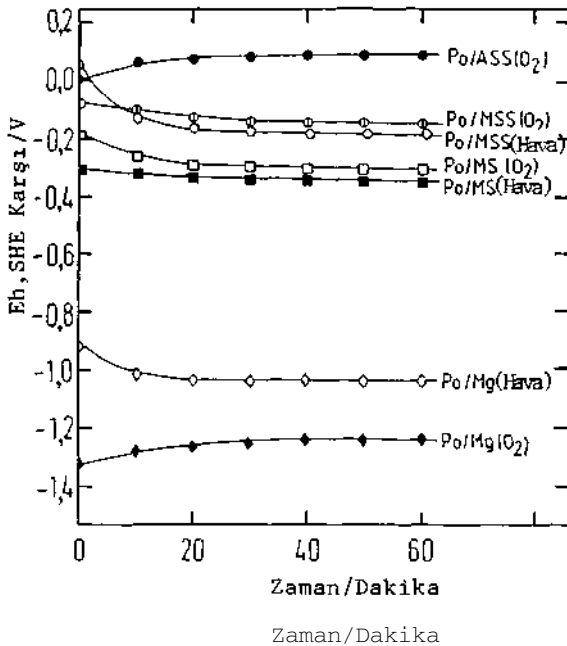
Şekil 8. Pirolit, paslanmaz çelik ve yumuşak çeliğin, havaya açık, O₂'ye doymuş'e oksijeni alınmış, 0,5M NaCl çözeltisi içinde doğal pU'daki potansiyelinin zamanla değişimi (Pavlica ve Iwasaki, 1982).

daha düşüktür (Şekil 8), yani daha aktiftirler. Çelikler içinde en aktifide yumuşak çeliktir (Pavlica ve Iwasaki; 1982, Adam ve diğ., 1984 a.b.; Natarajan ve diğ., 1984 a.b.). Dolayısı ile bir sülfür cevheri çelik bir değirmende veya çelik öğütme ortamı ile öğütüldüğü zaman çelik öğütme ortamı her zaman galvanik sistemin ana anodu olacaktır. Oluşacak galvanik sistem içerisinde çelik öğütme ortamı:



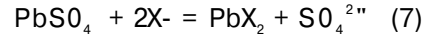
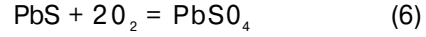
tepkimesine uygun olarak oksitlenecek ve değirmen içinde, sülfür mineralleri açısından indirgen bir ortamın oluşmasına neden olacaktır.

Herhangibir sülfür minerali çelik öğütme ortamı ile temas ettiği zaman bir karma potansiyel oluşacak ve mineralin potansiyeli katodik yönde değişecektir (Şekil 9). Öğütme ortamı tepkime (5)'de olduğu gibi oksitlenirken, mineral yüzeyinde de oksijen (1) nolu tepkimeye göre



Şekil 9. Pirolil (Po), Ostenit paslanmaz çelik (ASS), martensil paslanmaz çelik (MSS), yumuşak çelik (MS) ve Magnezyum (Mg) elektrot çiftlerinin potansiyellerinin, değişik koşullarda, zamanla değişimleri: Çözelti 0.5M NaCl (Adam ve diğ., 1984a)

indirgenir. Bu şekilde oluşan indirgen ortam, toplayıcının mineral yüzeyine adsorbsiyonu ister mineralin oksidasyon ürünleri ile iyon değişimi yolu ile,

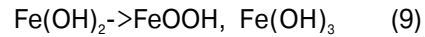
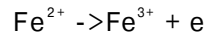


şeklinde (Gaudin, 1957 P.236), isterse oksijenin katodik indirgenmesi ile eşlenik anodik tepkime biçiminde elektrokimyasal olarak,



şeklinde olsun (Woods, 1976) toplayıcının mineral yüzeyi ile tepkimesini önleyebilir. Mineralin potansiyeli gerek mineral yüzeyinin oksitlenmesi, gerekse mineral yüzeyinin toplayıcı iyonu ile elektrokimyasal tepkimesi için çok düşük olabilir. En büyük etki yumuşak çelikten değirmenlerde veya öğütme ortamları ile görülecektir, çünkü kullanılan çelikler içinde en aktifi odur (Pavlice ve Iwasaki 1982; Adam ve diğ., 1984 a.b.). Otojen ve yarı otojen öğütmede bu etki nisbeten az görülecektir. Seramik öğütme ortamında ise mineralle öğütme ortamı arasında galvanik etkileşim olmayacaktır.

(5) nolu tepkime ile öğütme ortamının korozyonu sadece sülfür mineralleri için indirgen bir ortam oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda oluşan Fe^{2+} iyonları, katodik sülfür minerali yüzeylerinde tepkime (1)'le oluşan OH^- iyonları ile tepkimeye girerek

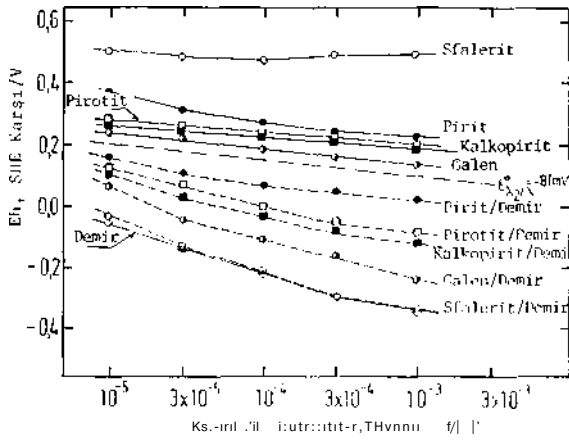


demir hidroksitleri oluşturur. Bunlar da mineral yüzeylerini kaplayarak, mineralin flotasyon özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir (Rao ve Natarajan, 1990; Pozzo ve diğ., 1990).

Sülfür mineralleri arasındaki galvanik etkileşimin, sülfür minerallerinin durum potansiyeli arttıkça artabileceği ve oksijenin varlığının bu etkiyi daha da arttıracığı belirtilmiştir (Rao ve Natarajan, 1990).

Rao ve diğ. (1976) çeşitli sülfür mineralleri-

nin (galen, kalkopirit, pirit, pirotit ve sfalerit) bir demir elektrotla oluşturdukları galvanik temasın etkilerini araştırdılar. Sülfür minerallerinin ksantat çözeltileri içinde, yalnız veya demir elektrotla temas halinde iken oluşturdukları karma potansiyelleri ölçtüler. Şekil 10'da görüldüğü gibi sülfür ve demir elektrotları arasında temas olmadığı zaman sülfür minerallerinin karma potansiyelleri ksantat/diksantojen redoks potansiyeline yakındır. Ama mineral elektrotları demir elektrotla temas ettirildiği zaman oluşan karma potansiyeller, ksantat/ksantojen redoks potansiyelinden daha düşüktür. Potansiyellerdeki değişimin mineral ve demir elektrotlarının izafi, yüzey alanlarına bağımlı ve oksidan koşullarda oksijensiz ortama göre daha fazla olduğu tesbit edilmiştir. Fakat potansiyellerin genel sıralaması değişmemiştir: Pirit > pirotit > kalkopirit > galen > sfalerit.



Şekil 10. Sülfür minerallerinin yalnız ve Demirle temas halindeki karma potansiyellerinin ksantat konsantrasyonu ile değişimi-oksidan koşullarda, doğal pH ve 25 °C (Rao ve diğ., 1976)

Galenin pH 7'deki oksidasyon ürünlerinin analizi, ksantatsız ortamda mineral yüzeyinde fazlaca sülfür ve tiosülfat, fakat çok az sülfat oluştuğunu göstermiş, PbS metalik demirle temas halinde havalandırıldığı zaman mineral yüzeyinde mevcut veya oluşan tiosülfat büyük oranda azalmış, piritle temas halinde olduğu

zaman ise artmıştır. Ksantatlı ortamda ise, özellikle sistem PbS ve eşit miktarda pirit ve demir içerdiği zaman oluşan tiosülfat, demir olduğu zaman bile artmıştır. Pirit mevcut olduğu zaman ise, sadece S²⁻, S₂O₃²⁻'e oksitlenmekle kalmamış ksantatta diksantojene oksitlenmiştir. Alkali pH değerlerinde mineralin tiosülfata oksitlenmesi ve diksantojen oluşumu daha azken, galen, demir ve piritle temas halinde olduğunda, oluşan sülfür miktarı etkilenmiştir. Demirle beraber olduklarında, galen, kalkopirit ve sfaleritin oksitlenmesi ksantatın varlığında gerçekleştiği zaman, mineral yüzeylerinde oluşan sülfür (S⁰) miktarı büyük oranda artmıştır.

Ksantatın varlığında sfaleritin yüzeyinde oluşan sülfür miktarının artması, bu mineralin canlandırılmadan yüzmesine neden olarak flotasyon selektivitesini olumsuz yönde etkileyebilir.

Demir ve piritle beraber olduğu zaman PbS daha az ksantat soğururken, sfaleritin soğurduğu ksantat miktarı artmıştır. Bu artışın, ZnS'in demir veya piritin oksitlenmesi ile oluşan Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarınca aktive edilmesinden veya demir ksantatlarının sfalerit yüzeyinde presipite olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Pirotitin çeşitli çelikler ve aktif metallere galvanik etkileşiminin bu mineralin flotasyonu üzerindeki etkileri, Pavlica ve Iwasaki (1982) ve Adam ve diğ., (1984 a.b) tarafından incelendi. Çelik değirmenlerde öğütmenin mineralin flotasyonunu olumsuz yönde etkileyeceği tesbit edildi. Benzer sonuçlar galen ve yumuşak çeliğin teması halinde de gözlemlendi. Yumuşak çelik galenin flotasyonunu bastırdı (Learnort ve Iwasaki, 1984). Bu sonuçlar Rey ve Formanek (1960), Fahlstrom (1960, 1974) ve Thornton (1973)'un sonuçları ile uyum içindedir. Pirotit ile galvanik temas Nikel Arsenit'in ksantatla flotasyonunu geliştirirken pirotitin flotasyonunu olumsuz etkilemiştir (Nakazava ve Iwasaki, 1986).

Porselen değirmende öğütüldüğü zaman

sfalerit doğal yüzebilirlik özelliği göstermiş, çelik değirmende veya kireç taşı ile beraber öğütüldüğü zaman ise bu özelliği kaybolmuştur (Ray ve Formanek, 1960). Porselen değirmene demir tozu ilavesi çelik değirmende öğütülme ile aynı etkiyi göstermiştir. Boliden madeninde klasik çubuk ve bilyalı değirmende öğütmeden, otojen öğütmeye geçildiği zaman da, benzer şekilde sfaleritin doğal olarak yüzdüğü gözlenmiş, çelik değirmende öğütüldüğü zaman ise, mineralin bu özelliği kaybolup flotasyonun selektivitesi artmıştır (Fahlstrom, 1960).

Mühendislik yönünden ayrı bir öğütme ortamı kullanmak yerine cevher parçalarının birbirini öğütmesini sağlayan otojen öğütme cazip bir alternatif oluşturmaktadır (Bassarear, 1982). Otojen ve konvansiyonel (Çelik çubuklu ve bilyeli değirmende öğütme) olarak öğütülen sülfür cevherlerinin flotasyon konsantreleri ve artıkları üzerinde yapılan mikroskobik ve spektroskopik incelemeler, konvansiyonel ve otojen öğütmenin bir sülfür cevherinin flotasyonu üzerindeki etkilerinin sadece cevheri oluşturan minerallerin serbestleşme dereceleri ve tane şekillerindeki değişimle açıklanamıyacağını, cevherle öğütme ortamı arasındaki elektrokimyasal etkileşimin de önemli olduğunu göstermiştir (Petruk ve Hughson, 1977; Iwasaki ve diğ., 1983). Bushell ve Veitch (1975) değirmenin tipi kadar, değirmen içindeki kimyasal ortamın ve cevherin kaynağının da sfaleritin hidrofobik özelliği üzerinde büyük etkisi olduğunu tesbit ettiler.

5. ÖĞÜTME ORTAMININ KOROZYONU

Yukarıda işaret edildiği gibi bir sülfür cevherinin öğütülmesi sırasında en aktif potansiyele sahip iletken çelik öğütme ortamıdır. Bu nedenle çelik, öğütme sırasındaki galvanik etkileşimlerde, minerallere göre her zaman aktif anot rolü oynayacaktır. Dolayısı ile bir taraftan yarattığı indirgen ortamla minerallerin flotasyonunu olumsuz yönde etkilerken, bir yandan da tepkime (5)'e uygun olarak korozyona uğrayacaktır (Adam ve diğ., 1984 a.b.c).

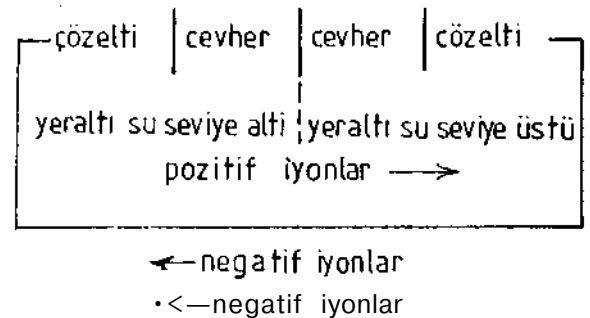
Galvanik korozyon neticesi, sülfür cevherlerinin öğütülmesi sırasında öğütücü ortam kaybı

(astar, çubuklar, bilyalar), iletken olmayan silikat ve oksit minerallerine göre çok daha fazladır. İkinci guruptaki cevherlerde kayıp sadece aşınmadan (abrasion) dolayı olurken, sülfür cevherlerinde hem aşınma hem de korozyondan dolayı olacaktır (Bassarear, 1982 b.).

Aşınmadan dolayı kayıplar, öğütme ortamı olarak aşınmaya daha dayanıklı malzeme kullanmak, astar dizaynını ve çalışma koşullarını iyileştirmek sureti ile azaltılabilir (Malghan, 1982). Korozyondan dolayı öğütme ortamı kayıpları ise, sodyum nitrat, sodyum kromat, sodyum metasilikat gibi korozyon önleyici ajanlar kullanmak ve öğütme sırasında pH'yı kontrol etmek sureti ile azaltılabilir (Hoey ve diğ., 1975, 1977 ve 1978).

6. SÜLFÜR CEVHERİ YATAKLARININ SUPERCEN BAŞKALAŞIMI

Galvanik hücreler, sülfürlü cevher yatakları içinde oksijene doymuş üst seviyelerle (yeraltı su seviyesinin üstü), oksijence yetersiz alt seviyeler arasında da oluşabilir (Şekil 11). Bu durum sülfür cevherlerinin Supercen başkalaşımına ve Gasson'ların (kırmızı şapka) oluşmasına neden olur (Garrels, 1954; Sato ve Mooney, 1960; Thornber, 1975 a.b.; Blain, 1977; de Waal, 1978).



Şekil 11 . Sülfür cevheri yataklarının supercen başkalaşımı (de Waal ve diğ., 1979).

Doğal olarak bir sülfür yatağının supercen değişimi çok karmaşık bir prosestir. Temel olarak oksijen ve karbondioksit gibi aktif gazlara doymuş yağmur suları ile, tipik olarak S²⁻ oksidasyon durumunda sülfürce zengin, yüksek sıcaklık ve sık sık ta yüksek basınç altındaki

mineral kütlesi arasındaki tepkimeleri içerir. Başkalaşım süreci birçok değişiklik gösterir. Yeraltı su seviyesinin derinliği, seviyenin değişimi, cevherin tipi komşu kayaların karakteri, cevher yatağının büyüklüğü, tenörü ve değerli minerallerin elektronik olarak iletken gang mineralleri ile olan griftliği gibi birçok faktöre bağlıdır.

Bir cevher yatağı elektriği iletebilen bir kütle halinde olduğu zaman, oksitlenmenin az da olsa yeraltı su seviyesinin çok altlarına kadar etkili olabileceği kabul edilebilir. Fakat yağmur suları içindeki oksijen ve karbondioksit gibi aktif gazların miktarı, yeraltı su seviyesinin altında oldukça az olacağından, en büyük etki yeraltı su seviyesinde ve yakınında olacaktır. Süpercen değişimi başlatan, durum potansiyeli nisbeten daha yüksek olan cevher yatağının üst seviyelerinde, oksijenin katodik olarak indirgenmesidir.

Süpercen başkalaşım neticesi okside olmuş bir cevher yatağındaki cevheri dört ana katmana ayırabiliriz (de Waal ve diğ., 1979).

- 1 - Cevher yatağının çok derinliklerinde değişime uğramamış primer sülfür cevheri.
- 2 - Yeraltı su seviyesinin nispeten altında çok az değişime uğramış cevher.
- 3 - Yeraltı su seviyesi civarında, oldukça fazla değişime uğramış cevher.
- 4- Okside olmuş cevher. Büyük oranda oksit minerallerinden oluşur ve genellikle bir şapka şeklinde cevher yatağını örter.

Bir flotasyon sürecindeki üç faz; katı, sıvı ve gaz, flotasyon hücresinde nispeten kontrol edilebilir. Çoğu zaman kompleks bir sülfür cevheri olan ve karmaşık bir jeolojik geçmişe sahip katının yüzeyi için ise, bu pek kolay değildir.

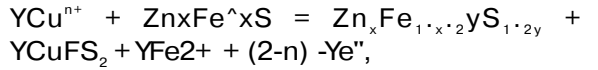
Herhangi bir cevherin flotasyonuna etki eden faktörler Çizelge 5'de gösterilmiştir. Süpercen değişim bir sülfür yatağının flotasyonla zenginleştirilmesi açısından çok önemli olabilir. Başkalaşım neticesi cevher yatağının farklı

kısımlarına farklı flotasyon teknikleri uygulanması gerekebilir.

Çizelge 5. Çeşitli Sülfür Minerallerinin ve Cevherlerinin Elektrik Dirençleri (Parasnis, 1956)

Mineral	Direnç, (Ohm. cm)	
	Cevher	Mineral
Pirit	0,01 -1000	0,005-5
Kalkopirit	0,01 -10	0,01-0,07
Pirotit	0,001 - 0,1	0,001 - 0,005
Galen	1 -30.000	0,003-0,03
Arsenopirit	0,1 -10	0,03

Süpercen değişimle cevher içindeki pirotit, markasit ve piritte başkalaşabilir. Kalkopirit ise mavi bakır sülfürlerine: Bornit, kalkosit, dicenit ve kovalite dönüşebilir (de Waal, 1978, 1979). Sflerit ise,



n = 1 veya 2, benzeri tepkimelerle, bünyesindeki demiri kaybedebileceği gibi, kısmen de kalkopirite dönüşebilir (de Waal ve Johnson, 1981).

Yeraltı su seviyesinin altında, değişimin ilk aşamaları kalkopirit, galen ve sfleritin flotasyonunu artırırken, su seviyesinin civarında veya üzerindeki oldukça ilerlemiş farklılaşma bu minerallerin yüzebilirliği üzerinde büyük oranda olumsuz etki yapar (de Waal ve diğ., 1978, 1979 ve 1980).

7. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Sülfür minerallerinde, metal ve sülfür atomları arasındaki bağlanmanın ağırlıklı olarak kovalent karakterli olması ve diğer kimyasal özellikleri yönünden, değişime uğramamış sülfür minerallerinin su ıslanırılıkları nispeten düşük olmalıdır. Bu nedenle flotasyon kimyası yönünden yüzey özellikleri ortamdaki değişimlere karşı çok hassastır. Oksit ve silikatlar için en az 10-12 karbonlu toplayıcılara ihti-

yaç varken, sülfürler için etil ksantat gibi karbon zinciri çok küçük toplayıcılar yeterli olabilmektedir.

Elektriği iletme özelliğine sahip oldukları için yüzey özellikleri ve tepkimeleri sadece pH'ya bağlı olmayıp, Redoks koşullarına, Eh'ya da bağlıdır. Oksitlendikleri zaman S⁰'de dahil çok farklı yüzey bileşikleri oluşturabilirler. Yüzeyde S⁰ oluşması minerallerin toplayıcısız yüzmesine neden olabilir.

Minerallerin kendi aralarında ve çelik öğütme ortamı ile oluşabilecek galvanik etkileşim neticesi, daha soy bir mineralle, örneğin piritle temas minerallerin oksitlenmesini arttırabileceği gibi, daha aktif bir mineralle veya çelik öğütme ortamı ile temas oksitlenmeyi yavaşlatabilir. Bu etkilerden herbiri, cevherin mineralojik bileşimine ve minerallerin oranlarına bağlı olarak, cevherin flotasyonunu değişik şekillerde etkileyebilirler. Örneğin; aktif çelik öğütme ortamı yaratacağı indirgen etki ile minerallerin flotasyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Eğer cevher piritçe zengin ise, bu diğer minerallerin oksitlenmesini hızlandırarak yüzeylerinde fazla miktarda S⁰ oluşmasına neden olabilir. Ayrıca pirit toplayıcı tiollerin ditiollara oksitlenmesine neden olarak flotasyonun selektivitesine zarar verebilir.

Minerallerle galvanik etkileşim, öğütme ortamının korozyonunu arttırarak, ortam sarfiyatını hızlandırır.

Cevher yatağı içinde cevherin yeraltı su seviyesinin üstünde kalan kısmı ile, alt kısımları arasında oluşacak galvanik etki neticesi meydana gelen süpercen başkalaşım, cevher yatağının farklı seviyelerde farklılaşmasına neden olarak, yatağın tümünün değerlendirilmesinde farklı flotasyon tekniklerini gerekli kılabilir.

KAYNAKLAR

- ADAM, K., NATARAJAN, K.A. ve IWASAKI, I., 1984a; "Grinding Media and its Effects on the Flotation of Sulphide Minerals", Int. J. Min. Process., 12, S. 39-54.
- ADAM, K. ve IWASAKI, I., 1984b; "Grinding Media Sulphide Mineral Interactions and its Effect on Flotation, Proceed. Int. Symp. on Electrochem. in mineral and Metal Process. Edt. P.E. Richardson, S. Srinivason ve R. Woods., Electrochem. Soc, S. 66.
- ADAM, K. ve IWASAKI, I., 1984 c; "Pyrrhotite-Grinding Media Interaction and its Effect on Floatability at Different Applied Potentials", Minerals and Metallurgical Process., V: 1., S. 81.
- AIME ve CIME, 1985; International Complex Sulphides Symposium, Nov. San Diego, U.S.A.
- APLAN, F.F. ve FUERSTENAU, D.W., 1962; "Principles of Nonmetallic Mineral Flotation", Froth Flotation 50th Ann. Vol., AIMME/SME, s. 170
- APLAN, F.F. ve dig., 1978; Effects of Point Defects on Flotation, The physical chemistry of Mineral-Reagent interactions in Sulfide flotation, U.S. Brureau of Mines, Inf. Cir. 8818, S. 25-33.
- BASSAREAR, J.H., 1982a; "Autogenous and Semiautogenous Grinding Practices", Mining Engineering, SME//AIME, V: 34, No: 6, S. 647-651.
- BASSAREAR, J.H., 1982b; "Semiautogenous vs. Conventional Steel Consumption at Cyprus Pima", Mining Engineering. SME/ÂIME, V: 3., No: 8, S. 1244-1247.
- BLAIN, CF. ve ADDREW, R.L., 1977; "Sulphide Weathering and the Evaluation of Gassons in Mineral Exploration", Mineral Sci. Enging., 9, No: 3., S. 119.
- BRODIE, J.B., 1969; M.Sc. Thesis, University of British Columbia., March.
- BURNS, R.G. ve VAUGHAN. D.J., 1970; "Interpretation of the Reflectivity Behaviour of Ore Minerals", The American Mineralogist, 55, S. 1576-86.
- BUSHELL, L.A. ve VEITCH, M.L., 1975; "The Influence of Chemical Environment During Milling in the Flotation of Zinc from Complex Suple Ore", J. South Afr. Ins. M.M., 76 Oct., S. 143.
- de WAAL, S.A., 1978; "Supergene Alteration of Sulphide Ores. I: Literature Survey, Measurement and Effect on Floatability and Leachability", NIM Report No: 1962 (South Africa).

- de WAAL, S.A. ve dig., 1979; "Supergene alteration of Sulphide ores. II. The Effect on the Floatability of Chalcopyrite, Galena and Sphalerite", NIM Report, No: 2018 (South Africa).
- de WAAL, S.A. ve dig., 1980; "The supergene alteration of Sulphide minerals. III. The influence of the chemistry of sphalerite on its floatability", NIM Report: 2051 (South Africa).
- de WAAL, S.A. ve JOHNSON, J.A., 1981; "Chemical heterogeneity of Sphalerite in a Base Metal Sulphide Deposit", *Econ. Geol.*, 76, S. 694-705.
- FAHLSTROM, P.H., 1960; *Discussions, Proceed. I.M. P Congr. 1960.*, IMM, London, S. 387.
- FAHLSTROM, P.H., 1974; "Autogenous Grinding of Base Metal Ores at Boliden Aktiebolag", *CIM Bull.*, March, S. 128-141.
- FUERSTENAU, D.W., 1978; "Activation and Deactivation in the Flotation of Sulphide Minerals. The physical chemistry of Mineral-Reagent interactions in Sulfide Flotation", U.S. Bureau of Mines, inf. Circular 8818., S. 101-121.
- GARRELS, R.M., 1954; "Mineral Species as Functions of pH and Oxidation-Reduction Potentials, with Special Reference to the Zone of Oxidation and Secondary Enrichment of Sulphide Ore Deposits", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 5, S. 153-168
- GARRELS, R.M. ve CHRIST, C.L., 1965; "Solution, Minerals and Equilibria", Harper and Raw, N.Y.
- GAUDIN, A.M. 1957; "Flotation", 2nd Edn. Mc. Graw Hill. N.Y.
- GOTTSCHALK, Y.H. ve BUCHLER, H.A., 1910; "Oxidation of sulphides", *Econ. Geol.*, 5, S. 28.
- GOTTSCHALK, Y.H. ve BUCHLER, H.A., 1912; "Oxidation of sulphides", *Econ. Geol.*, 7, S.15.
- HOBERG, H. ve SCHNEIDER, F.U., 1975; *Proceed. Xlth I.M.P. Congr.*, Cagliari, Italy, S. 468-492.
- HOEY, G.R., DINGLEY, W. ve FREEMAN, C., 1975; "Corrosion Inhibitors Reduce Ball Wear in Grinding Sulphide Ore", *CIM Bulletin*, March, S. 120-123.
- HOEY, G.R., DINGLEY, W. ve FREEMAN, C., 1977; "Corrosion Behavior of Various Steels in Ore Grinding", *CIM. Bulletin*, February, S. 105-109.
- HOEY, G.R., DINGLEY, W. ve FREEMAN, C., 1978; "Corrosive Wear of Grinding Media in Grinding a Complex Zinc-Lead-Copper Sulphide Ore", *Proceed. Australas. Inst. Min. Metali.*, No: 265, S. 27-32.
- IMM., 1980; "Complex Sulphide Ores" Edt. M.J. Jones., London.
- IWASAKI, I. ve dig., 1983; "Effect of Autogeneous and Ball Mill Grinding on Sulfide Flotation, *Mining Engineering, SME/AIME*, V: 35, No: 8, S. 1184-1190.
- KOCABAĞ, D. ve SMITH, M., 1985; "The Effect of Grinding Media and Galvanic Interactions Upon the Flotation of Sulphide Minerals", *Complex Sulphides Edts. AD. Zunkel ve dig.*, The Metallurgical Soc. inc., S. 55-82.
- KOCABAĞ, D., KELSALL, G.H. ve SHERGOLD, H.L., 1990; "Natural Oleophilicity/Hydrophobicity of Sulphide Minerals I. Galena", *Int. J. Min. Process.*, 29., 195-210.
- KOCABAĞ, D., SHERGOLD, H.L. ve KELSALL, G.H., 1990; "Natural Oleophilicity/Hydrophobicity of Sulphide Minerals II. Pyrite", *Int. J. Min. Process.*, 29., 211-219.
- LEARMONT, M.E. ve IWASAKI, I., 1984; "Effect of Grinding Media on Galena Flotation", *Minerals and Metali. Process.*, I, No: 2. S. 136-143.
- LIN, I.J. ve SOMASUNDARAN, P., 1972; "Alterations in Properties of Samples During their Preparations by Grinding", *Powder Tech.*, 6, S. 171.
- LIN, I.J., NADIV, S. ve GRODZIAN, J.M., 1975; "Changes in the State of Solids and Mechono Chemical Reactions in Prolonged Communiton Process", *Minerals Sci. Engrg.*, 7, No: 4, S. 313.
- MAJIMA, H. ve TAKADA, M., 1968; "Electrochemical Studies of Xanthate Dixonthogen System", *Trans, SME/AIME*, 241, S. 431.
- MAJIMA, H., 1969; "How Oxidation Effects Selective Flotation of Complex Sulphide Ores", *Can. Met. Quart.*, 8, No: 3, S. 269.
- MALGHAN, S.G., 1982; "Methods to Reduce Steel Wear in Grinding Mills", *Mining Engineering*, 34., No: 6, S. 684-690.
- MAUST, E.E., RICHARDSON, P.E. ve HYDE, G.R., 1976; "A Conceptual Model for the Role of Oxygen in Xanthate Adsorption on Galena", U.S. Burea of Mines Report No: 8143.

- NAKAZAWA, H. ve IWASAKI, I., 1986; "Galvanic Contact Between Nickel Arsenide and Pyrrhotite and its Effect on Flotation", *Int. J. Min. Process.*, 18, 203-215.
- NATARAJAN, K.A. ve IWASAKI, I., 1984a; "Electrochemical Aspects of Grinding Media-Mineral Interactions in Magnetite Ore Grinding", *Int. J. Min. Process.*, 13, 53-71.
- NATARAJAN, K.A., RIEMER, S.C. ve IWASAKI, I., 1984b; "Influence of Pyrrhotite on the Corrosive Wear of Grinding Balls in Magnetite Ore Grinding", *Int. J. Min. Process.*, 13, S. 73-81.
- NOWAK, P., KAAUSS, E. ve POMIANOWSKI, A., 1984; "The Electrochemical Characteristics of the Galvanic Corrosion of Sulphide Minerals in Short-Circuited Model Galvanic cells", *Hydrometallurgy*, 12, S. 95-110.
- PARASNIS, D.S., 1956; "The electrical resistivity of Some Sulphide and Oxide Minerals and their Ores", *Geophys. Prospect.*, 4, S. 249-278.
- PATEL, C.C. ve RAO, S.R., 1965; "Adsorption of Xanthates at some Sulphide Mineral Surfaces with Different Crystal Structures", *Indian J. Technol.*, 3, Jan., S. 19-23.
- PAULING, L. 1970; "Crystallography and Chemical Bonding of Sulphide Minerals", *Mineral Soc. Amer. Spec. Rep.*, 3, S. 125-131.
- PAVLICA, J.J. ve IWASAKI, I., 1982; "Electrochemical and Magnetic Interactions in Pyrrhotite Flotation", *Trans. SME/AIME*, 272, S. 1185-1890.
- PETERS, E. ve MAJIMA, H., 1968; "Electrochemical Reactions of Pyrite in Acid Perchlorate Solutions", *Can. Met. Quart.*, 7, S. 111-117.
- PETRUK, W. ve HUGHSON, M.R., 1977; "Image Analysis Evaluation of the Effect of Grinding Media on Selective Flotation of two-Zinc-Lead-Copper Ores", *CIM Bull.* June, S. 128-135.
- PICKART, S.J., 1970; "Physical Properties of Sulphide Materials", *Mineral. Soc. Amer. Spec. Rep.*, 3, S. 145-153.
- POURBAIX, M., 1966; "Atlas of Electrochemical Equilibria" Pergamon Press, London.
- POZZO, R.L. MALICSI, A.S. ve IWASAKI, I., 1990; "Pyrite-Pyrrhotite-Grinding Media Contact and its Effect on Flotation", *Minerals and Metals Process.*, Feb., S. 116-121.
- RAND, D.A.J., 1977; "Oxygen Reduction of Sulphide Minerals, Part III., Comparison of Activities of Various Copper, Iron, Lead and Nickel Mineral Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 83, S. 19-32.
- RAO, M.K.Y. ve NATARAJAN, K.A., 1990; "Effect of Electrochemical Interactions Among Sulphide Minerals and Grinding Medium on the Flotation of Sphalerite and Galena", *Int. J. Min. Process.*, 29, 175-194.
- RAY, M. ve FORMANEK, V., 1960; "Some Factors Affecting Selectivity in the Differential Rotation of Lead-Zinc Ores, Particularly in the Presence of Oxidised Lead Minerals", *Proceed. I.M.P. Congr. 1960, IMM, London*, S. 343.
- RAO, S.R., MOON, K.S. ve LEJA, J., 1976; "Effect of Grinding Media on the Surface Reactions and Flotation of Heavy Metal Sulphides", *Flotation, A.M., Gaudin Mem. Vols, V. 1, Edt. M.C. Fuerstenau, SME/AIME, N.Y.* S. 509.
- SATO, M., 1960a; "Oxidation of Sulfide Ore Bodies. I. Geochemical Environments in Terms of Eh and pH", *Econ. Geol.*, 55, S. 928-961.
- SATO, M., 1960b; "Oxidation of Sulfide Ore Bodies, II. Oxidation Mechanism of Sulfide Minerals at 25°C", *Econ. Geol.*, 55, S. 1202-1231.
- SATO, M. ve MOONEY, H., 1960; "The Electrochemical Mechanism of Sulfide Self Potential", *Geophys.*, 25, Feb., S. 226-249.
- SHUEY, R.T., 1975; "Semiconducting Ore Minerals", Elsevier Sci. Publ. Co.
- SMITH, F.G., 1942; "Variation in the Properties of Pyrite", *The Amer. Mineral, J., Mineral. Soc. America.*, 27, No: 1., S. 1-19.
- THORNBUR, M.R., 1975a; "Supergene Alteration of Sulphides I.A. Chemical Model Based on Massive Nickel Sulphide Deposits at Kambalda", *Western Austral[^] Chemical Geol.*, 15, S. 1-14.
- THORNBUR, M.R., 1975b; "Supergene Alteration of Sulphides II. A Chemical Study of the Kambalda Nickel Deposits", *Chem. Geol.*, 15, S. 117-144.

- THORNTON, E., 1973; "The Effect of Grinding Media on Flotation Selectivity", Dept. Energy Mines Resources, Ottawa, S. 224-239.
- TOLUN, R., 1984; "Chemistry of Sulphide Mineral Flotation", NATO ASI on Mineral process. Design, Bursa-Uludağ-Türkiye 20-31 Ağustos.
- TOMASHOV, N.D., 1966; "Theory of Corrosion and Protection of Metals", Macmilan, N.Y.
- WRANGLÉN, G., 1972; "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals", Inst. for. Metallskydd, Stockholm, S. 291.
- WOODS, R., 1976; "Electrochemistry of Sulfide Flotation", Flotation, A.M. Gaudin Mem. Vols. Vol. 1, Edt. M.C. Fuerstenau SME/AIME. S. 298-333.
- VAUGHAN, D.J. ve CRAIG, J.R., 1978; "Mineral Chemistry of Metal Sulphides", Cambridge Uni. Press.

