

GOSSAN YAPILI CEVHERLERDE Au/Ag KAZANIMI ÜZERİNE SİYANÜRLEME PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Emine YOĞURTCUOĞLU (ORCID: 0000-0002-9961-8809)^{1*}
İbrahim ALP (ORCID: 0000-0002-6032-3528)²

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 51240, Niğde
²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 61100, Trabzon, Turkey

Geliş / Received: 21.11.2018

Kabul / Accepted: 20.12.2018

ÖZ

Bu çalışma da, Niğde Ulukışla Gossan yapılı altın gümüş cevherlerine, alkali ortamda siyanür parametresinin etkinliği incelenmiştir. Cevherin mineral yapısında; demir cevherleri (limonit-götit-lepidokrosit), çinko mineralleri (smitsonit-hidrozinkit-hemimorfite), kurşun mineralleri (serüzit-plumbojarosit) ve gang mineralleri (kil-kuvars-kalsit) bulunmaktadır. Tüm bu minerallerin yanı sıra cevherdeki farklı jarosit formları da Gossan cevheri yapısı ile uyumludur. Cevher mikroskopisi ile altının limonit-götit-lepidokrosit mineralleri ile beraber bulunduğu belirlenmiştir. Direk siyanürleme testlerinde altın ve gümüş düşük verimlerle kazanılmıştır. Bu amaçla, siyanürleme öncesinde sıcak alkali kireç ön işlemi ve ardından da siyanür araştırmaları gerçekleştirilmiştir. Siyanür miktarı tayini 24 saat ve 60°C sıcaklıkta, 0,125-4 g/L NaCN konsantrasyonları arasında, siyanür süre araştırmaları ise, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda, 60 °C sıcaklıkta, 1-84 saat arasındaki sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, altının % 64-97 arasına, gümüşün de % 55-76 arasına kadar arttığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Gossan, altın/gümüş, jarosit, kireç, siyanür prosesi

THE IMPACT OF THE CYANIDATION PARAMETERS ON Au/Ag RECOVERY IN GOSSAN STRUCTURED ORES

ABSTRACT

In this study, the activity of cyanide parameter in alkali media was investigated in gold-silver ores of Niğde-Ulukışla-Gossan. Mineral structures of the ore are; iron ore (limonite-goethite-lepidocrocite), zinc minerals (smitsonite-hydrozincite-hemimorphite), lead minerals (cerrussite-plumbojarosite), and gangue minerals (clay-quartz-calcite) are present. In addition to all these minerals, different jarosite forms in the ore are also compatible with Gossan ore structure. It has been determined with the ore microscope that gold together with limonite-goethite-lepidocrocite minerals. In the direct cyanide tests, gold and silver were gained with low yields. For this purpose, hot alkali lime pre-treatment followed by cyanide investigations was carried out before cyanidation. The amount of cyanide was determined at 24-hours and 60°C temperature, between 0.125-4g/L NaCN concentrations, while cyanide time studies were carried out at a concentration of 1.5g/L NaCN at 60°C for 1-84hours. As a result, it has been determined that between 64-97% Au and 55-76% Ag are increased.

Keywords: Gossan, Gold/Silver, Jarosite, Lime, Cyanide process

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: 0388 225 40 02 ; e-mail / e-posta: eyogurtcuoglu@ohu.edu.tr

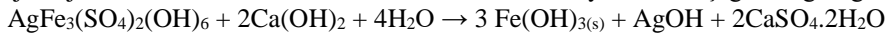
1. GİRİŞ

Dünya’da özellikle altın cevherleri başta olmak üzere, altın /gümüş cevherlerinin %85-90’lık kısmı siyanür liçi ile kazanılmaktadır. Metalürjik açıdan ise, bu cevherler siyanürleme de kazanımlarına göre sınıflandırılmaktadır. 24 saatlik klasik siyanürleme işlemiyle (% 80 < 75 µm) >%90 verimle kazanımın gerçekleştiği cevherlere serbest cevherler denilirken, verimin belirtilen bu değerden düşük olduğu, ilave reaktiflerle dahi ekonomik olarak kazanımın güç olduğu diğer cevherlere ise refrakter cevherler denilmektedir [1, 2].

Altın ve gümüş minerallerinin farklı mineraller (silikatlar, oksitler, sülfürler gibi) içerisinde kapanım halinde bulunması, diğer minerallerin kristal kafesi içinde bulunması, zor çözünen mineraller ve alaşımlar şeklinde bulunması gibi durumlar refrakterlik özelliğinde Au/Ag minerallerinin doğrudan etkin olduğu durumlar iken, cevher içeriğindeki reaktif tüketen (oksitleyiciler ve siyanür reaktifleri gibi) minerallerin cevher içeriğinde fazla miktarda olması, tanenin film tabakası ile kaplanarak yüzeyinin pasifleşmesi, cevherde değerli metallerin adsorblanmasına sebep olan minerallerin olması (preg-robbing) gibi durumlar ise diğer cevherlerin bu özelliğe sebep olarak ifade edilmiştir [3-7].

Belirlenen refrakterlik özelliklerine göre, cevher üzerine fiziksel, kimyasal, biyolojik, termal ve basınç ön işlem uygulamaları yapılmaktadır. Fiziksel ön işlem uygulamaları olarak tek seçenek ince öğütme olmaktadır [1]. Sülfür yapıları cevherlerde termal ön işlemler uygulanırken [8, 9], cevher yapısının matrisi (sülfür matrisi) kırılması amacıyla kimyasal ön işlem uygulamaları [10-12], cevher yapılarının kafes yapılarını parçalama amacıyla bakterilerden faydalandığı biyolojik ön işlemler [13], metal sülfürlerin oksitlenmesi suretiyle sülfata dönüştürüldüğü basınç ön oksidasyon işlemleri [8, 10] uygulanarak Au/Ag’nin siyanürle tepkimeye girebilmesi için bu ön işlemlerden faydalanılmaktadır [1, 10,14].

Genel formülü $[DG_3(TO_4)_2(OH,H_2O)_6]$ olan alünit süper grubunda G baskın katyonu en basit alt bölümün temelini oluşturmaktadır. G çoğunlukla Fe^{+3} veya Al^{+3} ile temsil edilmekte olup, yoğun olarak Fe^{+3} minerali bulunan grup jarosit ailesini içermek ve bu grubunun pek çok farklı sentetik ve doğal bileşiği bulunur Arjantojarosit mineralinin alkali ortamda bozunma stokiyo metrisi aşağıdaki gibi görülmektedir [15-18].



Gümüşlü ve benzer formlarda bulunan jarositik yapılarıdaki metaller içerisinde bulunan değerli metallerin hidroksit yapısına dönüşmesi sonrasında siyanürleme işlemiyle kazanımı mümkün hale gelmektedir [16-18].



Şekil 1. Niğde Ulukışla Bolkaadağ Bölge haritası

Bolkaadağ refrakter altın-gümüş madeni Madenköy sınırları içerisinde bulunan (Şekil 1), içeriğinde pek çok oksitli kurşun, çinko mineralinde bulunduğu bir madendir [19]. Sülfürlü cevherlerin, çözünmesi suretiyle özellikle içeriğinde bulunan çözülmüş demirin, demir hidroksit olarak çökmesi sonucu oluşan limonit ve götit gibi demirli minerallerce yoğun ve değerli metal taşıyan, maden yatağının yüzeyinde mostra vermiş genelde hidrotermal sistemde süperjenik ayrışmanın en üst kısmı olarak bilinen zona Gossan (demir şapka) zonu denilmektedir [20, 21]. Cevher üzerine yapılan çalışmalarda; altın ve gümüş için elektrik alaşımı şeklinde, özellikle altının demir oksitli yapıları (limonit-götit-lepidokrosit gibi), gümüşün de akantit/arjantit ve jarositik yapıları beraber bulunduğu tespit edilmiştir [22]. Cevhere uygulanan sarsıntılı masa ve liçi işlemi uygulandığında [23] altın-gümüş miktarı yoğun kurşun konsantresi elde edilirken, atığına da liçi işlemi yapılarak, toplamda % 91,18 Au ve % 69,53 Ag verimlerine ulaşılmıştır. Gravite ve flotasyon uygulamaları araştırılmış bir

GOSSAN YAPILI CEVHERLERDE Au/Ag KAZANIMI ÜZERİNE SİYANÜRLEME PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

başka çalışmada da 235 ppm Au, 3740 ppm Ag ve % 50,6 Pb konsantrasi elde edilmiştir [24-26]. Yapılan alkali ön işlem testleri direk siyanürleme testleri ile kıyaslandığında verimlerde gümüş için yaklaşık % 45-60 civarında ve altın içinde % 25-40 civarında kazanım verimlerinde artışlar söz konusu olmuştur [27-30].

Bu çalışmada, Bolkardağ refrakter altın/gümüş cevherinin alkali kireç uygulamasında öğütmenin siyanürleme üzerinde etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Deney testlerinde kullanılan örnek, Niğde ili Ulukışla ilçesi Bolkardağ bölgesinde bulunan Gümüştaş Madencilğe ait Madenköy sahasından alınmıştır. Yaklaşık 150 kg örnek, deneyler öncesinde boyut ufalama işlemi ile – 1 mm boyutuna kadar boyutu küçültülmüş ve birer kiloluk halinde stoklanmış, 30 dakika öğütülerek $\leq 30 \mu\text{m}$ boyutuna kadar indirilmiştir.

2.2. Metot

Cevherin kimyasal analizleri (4 asit çözündürme ile ICP-ES, küpelasyon, XRF) ACME (Kanada) Laboratuvarlarında [31], mineralojik analizler K.T.Ü. Jeoloji Bölümünde bulunan Nikon Polarizan Mikroskopunda, lazer kırınım yöntemine göre tane boyut dağılımları Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Malvern Mastersizer 2000 MU cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Siyanürleme ve alkali liç deneyleri 6'lı manyetik karıştırıcılarda sıcaklık kontrollü olarak gerçekleştirilirken, siyanür testlerinde pH değeri 10,5-11'de tutularak, belirli aralıklarla pH ve siyanür tainleri de yapılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

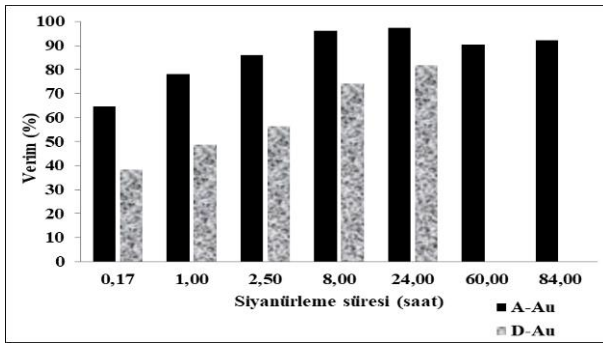
Cevher hakkında yapılmış daha önceden de belirtilmiş olan kimyasal analiz sonuçlarında; altın ve gümüş miktarı sırasıyla; 8,6 g/ ve 176 g/t'dur. Cevherin yoğun bir kısmı % 34,77 Fe₂O₃, % 22,70 SiO₂, % 5,79 CaO ve % 4,07 Al₂O₃ bulunmaktadır. Bunlar dışında % 4,78 Zn, % 2,59 Pb ve % 0,13 Cu'da cevher içerisinde bulunan önemli metallere dendir. Cevher mikroskopunda yapılan araştırmalarda gümüş taneciklerine rastlanamazken, altının kuvarsla beraber bulunduğu gibi, cevher yapısında bulunan oksitli yapılarla da belirlenmiştir. Kırılmış cevher ve 30 dakika öğütme sonucu elde edilen cevherin tane boyutları incelenmiş ve kırılmış cevherin d₉₀= 327 μm ve öğütülmüş cevherin d₉₀= 26 μm 'a kadar indiği belirlenmiştir [27-30].

Öğütülmüş cevhere ($\leq 30 \mu\text{m}$) öncelikli olarak 24 saat süreyle, 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda % 33 ve % 10 katı oranında doğrudan siyanürleme uygulaması yapılmıştır. Bu siyanürleme uygulamaları üzerine yapılan doğrudan siyanürleme uygulaması % 10 katı oranı için 0,17-0,5-1-2,5-8 ve 24 saat ve alkali işlem sonrası siyanürleme işlemi de bu sürelerle ek olarak 60 ve 84 saatlerde incelenmiş olup, tüm bu analizlerin sonuçları Şekil 2 ve 3'de gösterilmiştir. Doğrudan siyanürleme işleminde Au verimi % 80-82'e, Ag verimi ise sadece % 40-45'e kadar ulaşabilmiştir. Katı oranının % 33 olduğu bir başka direkt siyanürleme işleminde ise; yaklaşık % 50-52 Au, % 25-28 Ag'ye kadar ulaşılmış olup, bu verim düşüklüğünün sebebi, siyanürün altın-gümüş yüzeyine ulaşamamış olması olarak düşünülmektedir.

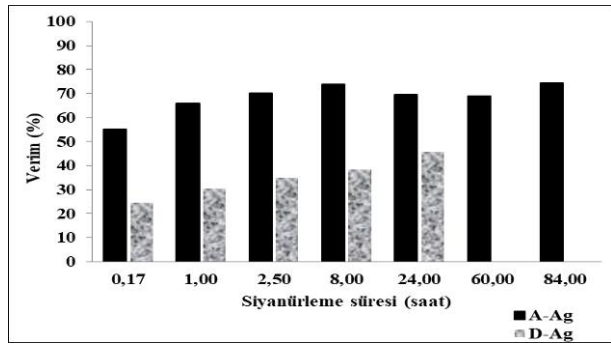
Alkali ön işlem sonrası siyanürleme süresinin etkinliğinin araştırıldığında ise; altının % 64-97, gümüşün de % 55-74 aralığında artışları gözlenmiştir. Altın için en yüksek verimin 8 ve 24 saatte gümüşün de benzer olarak 8 saatte % 73 değerine ulaştığı ve ayrıca 84 saat sonunda da yine % 74 verim değeri elde edilmiştir.

Kireçle ön işlem uygulamasının ardından yapılan siyanürleme işlemlerinde çalışılan siyanür konsantrasyonları (0,125-0,25-0,5-1,0-1,5-2,0-4,0 g/L) çalışmaları da Şekil 4'de sunulmuştur. Bu çalışma sonuçlarında; altının % 87-97 verim aralığına, gümüşün ise % 65-76 aralığına kadar ulaşmış olduğu görülmektedir. Bu deney sonuçlarında altın için en yüksek konsantrasyonun 1,5-2 ve 4 g/L NaCN, gümüşte ise 0,125 g/L NaCN değerinin yeterli olduğu görülmektedir. Siyanür miktarının özellikle altın için etkin olduğu gözlenmiştir.

E. YOGURTCUOĞLU, İ. ALP

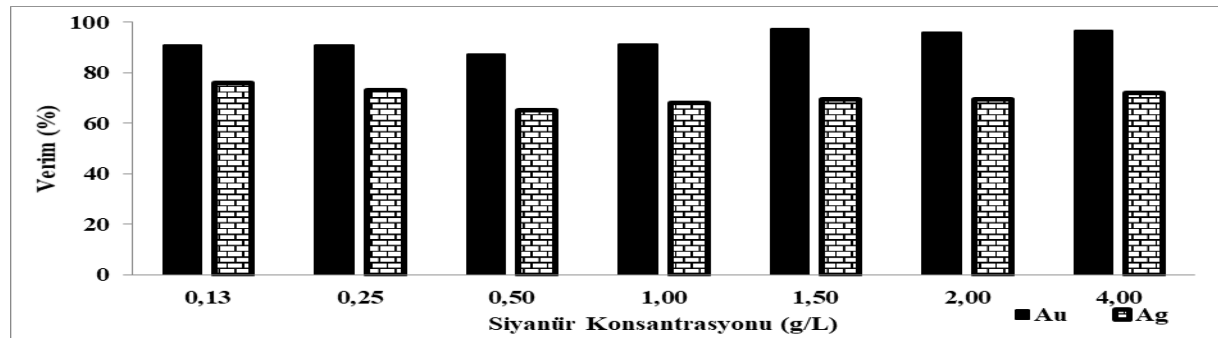


Şekil 2. Doğrudan (D-Au) ve Alkali işlem sonrası (A-Au) siyanürleme prosesinde Au % Verimleri



Şekil 3. Doğrudan (D-Ag) ve Alkali işlem sonrası (A-Ag) siyanürleme prosesinde Ag % Verimleri

Siyanürleme şartları: 24 saat, oda sıcaklığı, % 10 katı oranı, 10 kg/t CaO, 1,5 g/L NaCN (pH: 10,5-11) Alkali ön işlem şartları: 8 saat, 80 °C, % 10 katı oranı, 40 kg/t CaO; Ön işlem sonrası siyanürleme şartları: 60 °C, 1,5 g/L NaCN (pH: 10,5-11)



Şekil 4. Alkali işlem sonrası siyanürleme prosesinde siyanür miktarının Au/Ag % verimine etkisi (Alkali ön işlem şartları: % 10 katı oranı, 40 kg/t CaO, 8 saat, 80 °C; Siyanürleme şartları: 24 saat, 60 °C)

4. SONUÇLAR

Gossan yapılı Niğde Ulukışla Bolkardağ Au/Ag cevheri doğrudan siyanürleme çalışmalarındaki düşük verimler nedeniyle refrakter bir cevher yapısındadır. Bu sebeple, cevher üzerine gerçekleştirilen alkali ön işlem çalışmalarının ardından uygulanan siyanürleme çalışmalarında başarılı olunması üzerine, bu çalışmada da siyanür miktarı ve süresi incelenmiştir. Altın için, siyanür miktarlarının 1,5-2 ve 4 g/L NaCN konsantrasyonlarında % 96-97 verimlere kadar ulaştığı, gümüşün ise, 0,125 g/L NaCN konsantrasyonunda % 76'ya kadar arttığı görülmüştür. Direk siyanürleme işlemi ile kıyaslandığında, özellikle gümüş açısından önemli iyileşmelerin olduğu gözlenmektedir. İki metalin beraber kazanılması açısından 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunun seçilmesi uygun olacaktır. Kireçle alkali ön işlemin ardından araştırılan siyanür süre testlerinde ise; direk siyanürleme çalışmaları ile kıyaslandığında altın için 8-24 saatlerde % 15 civarında verim artışları gözlenirken, gümüşte ise, bu artış 8 ve 80 saat sonunda % 30'a kadar ulaşmaktadır. Her iki metalin birlikte kazanımı açısından düşünüldüğünde optimum değerlerin 8 yada 24 saatlerde olduğu görülmektedir. Alkali ön işlem sonrası siyanürleme testlerinde % verimlerdeki bu artışlara rağmen, özellikle gümüş açısından kazanımın tamamlanamadığı görülmektedir. Bu durumun siyanür reaktifinin etkinliğinden ziyade alkali reaktifinin etkinliği ile artırılabilceği ve bu durumun gümüşün Gossan yapısında bulunan jarosit mineralleri ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir.

GOSSAN YAPILI CEVHERLERDE Au/Ag KAZANIMI ÜZERİNE SİYANÜRLEME PARAMETRELERİNİN ETKİSİ**TEŞEKKÜR**

Örnek temini ve çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Gümüştaş Madencilik AŞ.'ne, cevher mikroskobisi incelemelerindeki kıymetli katkılarından ötürü Dr. Öğr. Üyesi Mithat VICİL'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] LA BROOY, S.R., LİNGE, H.G., WALKER, G.S., “Review of gold extraction from ores”, *Minerals Eng.*, 7(10), 1213-1241, 1994.
- [2] RİGUELME, J.A.Q., “Improved process development for complex silver ore through systematic, advanced mineral characterisation”, Doktora tezi, Queensland Üniversitesi, Mineral Enstitüsü, Avustralya, 2014.
- [3] KOMNİTSAS, C., POOLEY F.D., “Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores”, *Minerals Engineering*, 2, 4, 449-457, 1989.
- [4] ROSHAN, B.B., “Hydrometallurgical processing of precious metal ores”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 6, 67-80, 1990.
- [5] SİNADİNOVIĆ, D., KAMBEROVIĆ, Z., VAKANJAC, B., “Refractory gold ores, characteristics and methods of their procession”, VIII Balkan Mineral Processing Conference, Yugoslavia. 411-418, 1999.
- [6] GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K., “Hydrometallurgy in extraction processes”, Vol. I, Boston, 2000.
- [7] LUNT D., WEEKS, T., “Process flowsheet selection”, *Development in min. Proc.*, 15, 73-95, 2005.
- [8] IGLESÍAS, N., CARRANZA, F., “Refractory gold bearing ore: A review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques”, *Hydrometallurgy*, 34. 383-395, 1994.
- [9] DUNN, J.G., CHAMBERLAİN, A.C., “The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation”, *Minerals Engineering*, 10, 919-928, 1997.
- [10] ÇELİK, H., “Cevher Mineralojisine Göre Altın Üretim Yönteminin Tayini”, C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1, 1, 55-77, 2004.
- [11] DELFİNİ, M., FERRİNİ, M., MANNİ, A., MASSACCİ, P., PİGA, L., “Arsenic leaching by Na₂S to decontaminate tailings coming from colemanite processing”, *Minerals Engineering*, 16, 45-50, 2003.
- [12] AWE, S.A., “Selective removal of impurity elements from Mauriliden Vastra complex sulphides flotation concentrate”, Yüksek Lisans Tezi, Lulea Üniversitesi, Luella, 2008.
- [13] COSTA, M.C., “Hydrometallurgy of gold: New perspectives and treatment of refractory sulphide ores”, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 63, 63-72, 1997.
- [14] AMPOFO, N.A., “The impact of jarosites in BIOX® PRODUCT on CIL Processes - A Case Study Of Anglogold Ashanti (Obuasi Mine)”, YL Tezi, FBE, Kwame Nkrumah Üniversitesi, 2015.
- [15] ROCA, A., VİÑALS, J., ARRANZ, M., CALERO, J., “Characterization and alkaline decomposition/cyanidation of beudantite-jarosite materials from Rio Tinto gossan ores”, *[J]. Canadian Metallurgical Quarterly*, 38(2): 93–103, 1999.
- [16] ROCA A., PATİÑO F., VİÑALS, J., NUNEZ, C., “Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentojarosite”, *Hydrometallurgy*, 33, 341-358, 1993.
- [17] PATİÑO, F., ROCA, A., REYES, M., CRUELLES, M., RİVERA I., HERNÁNDEZ, L. E., “Kinetic modeling of the alkaline decomposition and cyanidation of argentojarosite”, *J. Mex. Chem. Soc.* 54(4), 216-222, 2010.
- [18] SALİNAS, E., ROCA, A., CRUELLES, M., PATİÑO, F., CORDOBA, D.A., “Characterization and alkaline decomposition-cyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media”, *Hydrometallurgy*, 60, 237–246, 2001.
- [19] DUTRİZAC, J.E., JAMBOR, J.L., “Jarosites and their application in hydrometallurgy”, *Mineralogy and Geochemistry*. 40(1): 405-452, 2000.
- [20] GUİLBERT, J.M., “The Geology of Ore Deposits, Supergene Sulfide Enrichment”, Charles Frederick Park, W. H. Freeman. 796-836, 1985.
- [21] PERTILLE, J., HARTMANN, L.A., DUARTE, S.K., ARENA, K., ROSA, M.L.C.C., BARBOZA, E.G., “Gossan characterization in the Quarai and Los Catalanes amethyst geode districts (Brazil and Uruguay), Paraná volcanic province, using rock geochemistry and gamma-spectrometry”, *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 127–139, 2013.
- [22] LADAME, G., “Bolkar Maden Altın Cevheri”, *Maden Tetkik Arama Mecmuası Sayı 3, Cilt 4, S.131-139, Ankara, 1938.*

E. YOĞURTCUOĞLU, İ. ALP

- [23] ACARKAN, N., “Bolkardağ madenine ait altın-gümüş-kurşun cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması”, Doktora Tezi, İTÜ, page 127 (in Turkish), 1984.
- [24] ONAL, G., ACARKAN, N., ACARKAN, S., “Bolkardağ Madenine Ait Altın-Gümüş-Kurşun Cevherini Zenginleştirme Olanakları”, İ.T.U., 1991.
- [25] ACARKAN, N., KANGAL, O., BULUT, G., ÖNAL, G., “The comparison of gravity separation and flotation of gold and silver bearing ore”, Conference in Minerals Engineering, 3–4 February, Lulea, Sweden, 3–13, 2009.
- [26] ACARKAN, N., BULUT, G., GÜL, A., KANGAL, O., KARAKAŞ, F., KÖKKILIÇ, O., ÖNAL, G., “The effect of collector's type on gold and silver flotation in a complex ore”, Separation Science and Technology, 46. 283–289, 2011.
- [27] YOĞURTCUOĞLU, E, ALP İ., CELEP O., SERBEST, V., “Bolkardağ Au/Ag cevherinin siyanürleme performansını iyileştirmek için alkali ön işlemin değerlendirilmesi”, 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey, 959-965, Antalya, Türkiye, 2013a.
- [28] YOĞURTCUOĞLU, E, ALP İ., CELEP O., SERBEST, V., “Applied of KOH leaching as pretreatment process for Bolkardağ Au/Ag ore”, 15. BMPC (XV Balkan Mineral Processing Congress), 12-16 Haziran 2013, II. Cilt, 762-765, Sozopol, Bulgaristan, 2013b.
- [29] YOĞURTCUOĞLU, E.; ALP İ., “Performance of Cyanidation the Oxidized Au/Ag Ore”, 14. IMPS (Proceedings of 14th International Mineral Processing Symposium), Kuşadası/Türkiye, 2014.
- [30] YOĞURTCUOĞLU, E., “Oksitlenmiş Refrakter Au/Ag Cevherlerinin Siyanürlenmesinde Öğütme ve Alkali İşlemin Etkisi”, Doktora Tezi, FBE., K.T.U., Trabzon, Türkiye, 2017.
- [31] ACME Laboratuvarı, ANK12000098-1/2, Raporlama Tarihi: 5-12 Mart 2012