

## REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

### Pretreatments Applied to Refractory Gold Ores

Geliş (received) 09 Ocak (January) 2009; Kabul (accepted) 14 Mart (March) 2009

Ata AKÇIL (\*)  
Hasan ÇİFTÇİ (\*\*)

### ÖZET

Günümüzde doğrudan siyanür liçi ile düşük altın kazanımının elde edildiği refrakter özellikteki cevher yataklarına olan ilgi sürekli artmaktadır. Bu tür altın cevherlerinden siyanür liçi ile yüksek altın kazanımı (>%80) elde etmek için siyanür liçi öncesinde bir ön işlemin uygulanması gerekmektedir. Bu amaçla refrakter altın cevherlerinin oksidasyonu üzerine oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda endüstriyel ölçekte bu tür cevherlerin oksidasyonu için kavurma, basınç oksidasyonu ve biyooksidasyon prosesleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Ayrıca bu proseslere alternatif olarak geliştirilmiş yöntemler de (aşırı ince öğütme ve kimyasal oksidasyon) bulunmaktadır. Bu makalede, siyanür liçi öncesi refrakter altın cevherlerine uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemler incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Refrakter altın cevheri, Ön işlem, Oksidasyon, Siyanür liçi.

### ABSTRACT

Today, there has been an increasingly great interest in refractory ore bodies from which low gold recoveries have been obtained by direct cyanide leaching. It is necessary to apply a pretreatment to obtain high gold recovery (>80%) from such refractory ores by cyanide leaching. There have been many studies on the oxidation of refractory gold ores for this purpose. Consequently, apart from alternative methods (ultra-fine grinding and chemical oxidation), some processes such as roasting, pressure oxidation, and bio-oxidation have been developed and applied for oxidation of these ores in industrial scale. In this study, physical, chemical and biological pretreatment methods applied to refractory gold ores before cyanide leaching were investigated.

**Keywords:** Refractory gold ore, Pretreatment, Oxidation, Cyanide leaching.

---

(\*) Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA, e-mail: ata@mmf.sdu.edu.tr  
(\*\*) Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA,

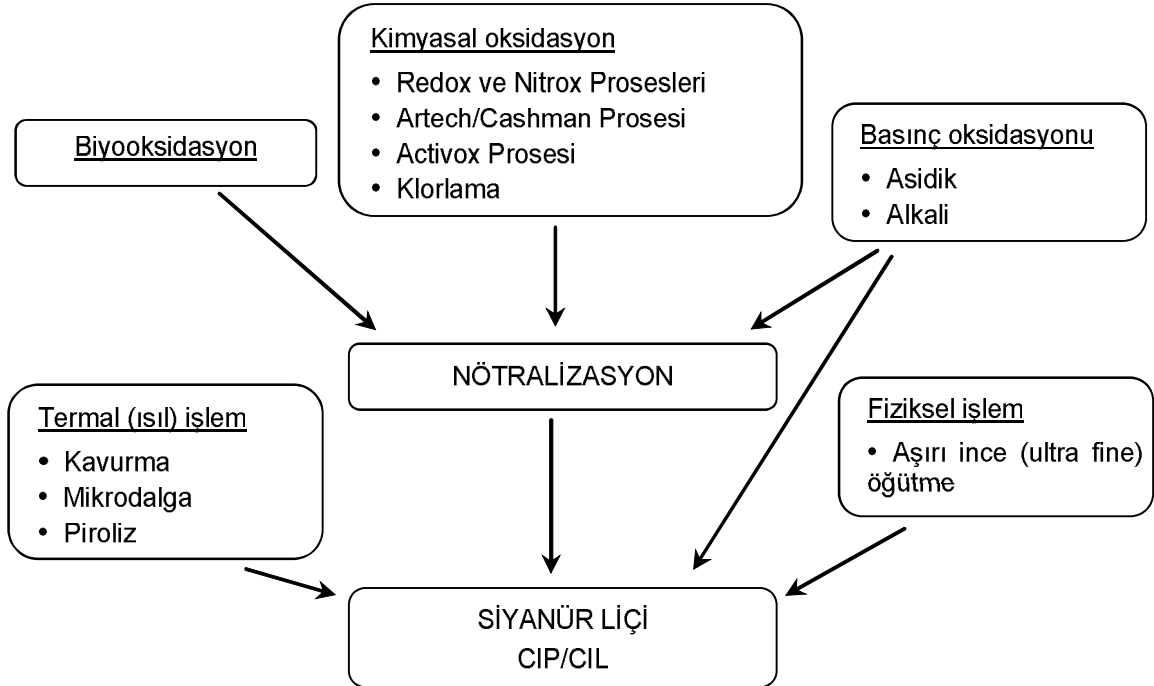
## 1. GİRİŞ

Son yıllarda altın endüstrisi açısından en önemli konulardan biri; altın içeren arsenopiritli/piritli refrakter cevherlerden altın ve diğer değerli metallerin verimli şekilde kazanımıdır. Günümüzde doğrudan siyanür liçi yöntemi ile düşük altın kazanımların elde edildiği cevherleşmelere (refrakter tip cevherler) olan ilgi gittikçe artmaktadır (Jackson, 1982; Deng, 1995; Sparrow ve Woodcock, 1995; Marsden ve House, 2006). En basit ifadeyle refrakter bir cevher, doğrudan siyanür liçi ile normal olarak kabul edilen seviyelerin oldukça altında altın kazanımının (<%80) gerçekleştiği cevherdir (Fraser vd., 1991).

Günümüz madenciliğinde cevherlerden altının kazanımı; fiziksel ve kimyasal (hidro/pirometalurjik) yöntemlerle gerçekleştirilmekte olup, uygulanacak yöntemin belirlenmesinde cevher yatağının türü, tenörü ve mineralojik özellikleri dikkate alınmaktadır. Serbest ve iri altın taneleri içeren plaser yataklar ile 30-40 µm'den daha iri tane boyutunda altın serbestleşmesinin sağlanabildiği cevherler için öğütme, gravite ile ayırma ve flotasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler yeterli olmakta, son ürün eldesinde ergitme işleminden yararlanılmaktadır (DPT,

2001). Altının çok ince taneli ve pirit/arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin kafes yapılarında kapanım halinde bulunduğu ve doğrudan siyanür liçine tabi tutulduğunda düşük altın kazanım veriminin elde edildiği cevherler ise genellikle kimyasal ve biyolojik ön hazırlık işlemleri sonrasında değerlendirilebilmektedir. Cevher doğrudan veya flotasyon ile zenginleştirildikten sonra biyooksidasyon, kavurma veya basınç oksidasyon ön-hazırlık işlemlerinden geçirilerek siyanür liçinde altın kazanım veriminin artırılması (>%80) sağlanır.

Sülfürlü altın cevherlerinin oksidasyonu üzerine oldukça fazla çalışma yapılmış ve bu çalışmaların sonucunda endüstriyel olarak bu tür cevherlerin oksidasyonu için kavurma, basınç oksidasyonu ve biyooksidasyon prosesleri geliştirilmiş ve endüstriyel olarak uygulanmıştır (Guay, 1981; Hayden vd., 1987; Taylor vd., 1989; Afenya, 1991; Fraser vd., 1991; Linge, 1991; Yannopoulos, 1991; Robins ve Jayaweera, 1992; Deng, 1995; Sparrow ve Woodcock, 1995; Marsden ve House, 2006). Refrakter altın cevherlerinin ön işlemi için geliştirilmiş genel proses seçenekleri Şekil 1'de verilmiştir. Hidrometalurjik ve pirometalurjik proseslerden sonra oksitlenmiş cevherden altının kazanımı için çoğunlukla siyanür liçi prosesi kullanılmaktadır.



Şekil 1. Refrakter altın cevherlerinin ön işlemi için genel proses seçenekleri (La Brooy vd., 1994).

Altın kazanım verimine göre La Brooy vd. (1994), refrakter altın cevherlerini Çizelge 1'deki gibi sınıflandırmıştır.

Çizelge 1. Refrakter Özelliğın Sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994)

Altın kazanımı, %	Refrakterlik derecesi
< 50	Yüksek refrakter
50-80	Orta refrakter
80-90	Az refrakter
90-100	Refrakter olmayan

Altının refrakterliğini etkileyen başlıca mineralojik faktörler aşağıda verilmiştir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Gasparrini, 1993; Oktay vd., 2001):

- Pirit ve arsenopirit mineralleri içerisinde optik mikroskop veya elektron mikroprop analizleri ile belirlenemeyecek kadar çok küçük boyutta dağılmış altın tanelerinin kapanım halinde bulunması nedeniyle altının siyanür çözeltisi ile temasının mümkün olmaması,
- Siyanisitleri oluşturan bazı sülfürlü minerallerin cevherlerde bulunması ve aşırı siyanür tüketimine neden olmaları,
- Siyanür liçinde altının çözünmesinde önemli olan oksijeni tüketen ferros demir ( $Fe^{+2}$ ), sülfid ( $SO_3^{-2}$ ), tiyosülfat ( $S_2O_3^{-2}$ ) ve arsenit ( $As^{+3}$ ) iyonlarının oluşmasına neden olan minerallerin bulunması,
- Siyanürle çözeltiye geçen altını adsorblayan doğal karbon içeren bileşiklerin ve killerin cevher bünyesinde bulunmasıdır.

## 2. REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

### 2.1. Boyut Küçültme ve Flotasyon

Refrakter altın cevherlerinde altın içeren minerallerin ve/veya altının serbestleşmesi için boyut küçültme (kıırma ve öğütme) işlemi uygulanmaktadır. Gereklı öğütme inceliği; altının kapanım halinde bulunduğu sülfürlü minerallerin serbestleşme derecesine, altınla birlikte bulunan minerallerin yapısına ve uygulanacak zenginleştirme yöntemine bağlıdır (Mosher, 2005). Boyut küçültme işlemleri ile belirli bir boyuta küçültülmüş refrakter cevher içinde iri veya ince taneli olarak sülfürlü minerallerle birlikte bulunan altının ön-zenginleştirilmesi ve

siyanür liçi öncesinde uygulanan oksidasyon proseslerine hazır hale getirilmesi amacıyla flotasyon yöntemi uygulanmaktadır (Yüce, 1995; Dunne, 2005).

Toplu konsantre kazanımına yönelik olarak uygulanan kolektif flotasyon yöntemiyle nabit altın ve altın-gümüş tellürler ve sülfürlü minerallerin bünyesinde kapanım halinde bulunan altın, sülfürlü mineraller ile birlikte yüzdürülerek konsantre edilir. Altının kapanım halinde bulunduğu sülfürlü mineralleri içeren flotasyon konsantresine, siyanür liçinde altın kazanımının artırılması amacıyla liç öncesinde oksitleyici bir ön işlem (kavurma, basınç oksidasyonu, biyooksidasyon) uygulanmaktadır (Dunne, 2005).

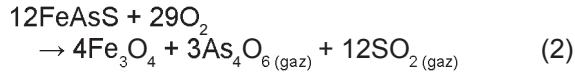
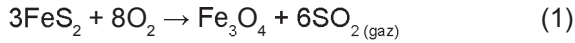
### 2.2. Kavurma

Oksitleyici kavurma, refrakter sülfürlü cevher ve konsantrelerin oksidasyonunda kullanılan geleneksel bir yöntemdir ve özellikle endüstriyel olarak yüksek sülfür içerikli flotasyon konsantrelerinin oksidasyonunda kullanılmaktadır (Wright, 1961; Burcle vd., 1981; Connell ve Grossi, 1981; Penman, 1985; Komnitsas ve Pooley, 1989). Ayrıca refrakter cevherlerin de kavrulmasına yönelik bir eğilimde olmuştur (Fraser vd., 1991; Thomas ve Cole, 2005).

Geleneksel kavurma yöntemi, sabit yataklı ve döner fırınlardan akışkan yataklı fırınlara doğru gelişmiştir. Akışkan yataklı fırınlar, genellikle altının pirit veya arsenopiritle birlikte bulunduğu flotasyon konsantrelerinin kavrulması için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Kavurma prosesinde, sülfürlü mineraller oldukça gözenekli yapıda oksitlere dönüştürülmekte, böylece liç aşamasında siyanür iyonlarının cevherdeki gözeneklerden altınla teması sağlanmakta ve liç verimi artırılmaktadır (Komnitsas ve Pooley, 1989).

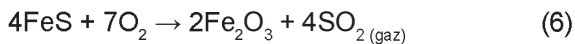
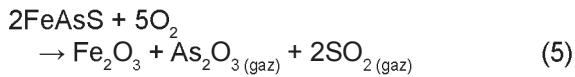
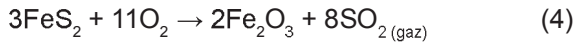
Kavurma yöntemi, genel olarak 450–820°C sıcaklık aralığında ve 550°C civarında akışkan yataklı fırınlarda gerçekleştirilmektedir (Wright, 1961; Brown, 1984; Thomas ve Cole, 2005). Kavurma sıcaklığı ve yöntemi, genel olarak sülfürlü cevherin tipine bağlı olmaktadır (Afidenyo, 2008). Piritik cevherler için tek aşamalı kavurma işlemi kullanılırken, arsenopirit içeren cevherler için ise iki aşamalı kavurma yöntemi

kullanılmaktadır. Arsenopiritli cevherlerde ilk aşamada arsenik, düşük sıcaklıklarda (425°C) arsenik trioksit gazı olarak uzaklaştırılmaktadır. Bu aşamada arsenik gazının toplanması ve depolanması gerekmektedir. Arsenik içeren gazlar, çeşitli çevresel problemlere neden olmakta ve bu gazların salınımı ile ilgili katı yasal kurallar bulunmaktadır (Schraufnagel, 1983; Robins ve Jayaweera, 1992). Bu durum maliyetleri artırmaktadır. İkinci aşamada, kısmi olarak kavrulmuş cevher yüksek sıcaklıklarda tamamen oksitlenmektedir. Piritik konsantreler için kavurma, tipik olarak 600-700°C arasındaki bir sıcaklıkta uygulanan tek aşamalı bir işlemdir (Fraser vd., 1991). Kavurma işlemi ile kahverengi renkte, yaklaşık olarak %20 manyetit ( $Fe_3O_4$ ) ve %80 hematit ( $Fe_2O_3$ ) içeren bir kalsine ürün elde edilmektedir. Kavurma boyunca meydana gelen başlıca tepkimeler (Komnitsas ve Pooley, 1989):



İlk iki tepkime, ilk aşamada meydana gelmekte ve kısmi oksitleyici şartlarda düşük arsenik içeren manyetitçe zengin bir kalsine ürün oluşturulmaktadır. İkinci aşamada manyetit ( $Fe_3O_4$ ), oksitleyici atmosferik şartlarda hematite ( $Fe_2O_3$ ) dönüşmektedir.  $As_4O_6$ , manyetit ile tepkimeye girmeden yoğunlaştırılmakta ve  $As_2O_3$  olarak elde edilmektedir (Komnitsas ve Pooley, 1989).

Pirit, arsenopirit ve pirotit mineralleri için genel oksidasyon reaksiyonları, Tepkime 4-6'da verilmiştir.



Kavurma, pahalı bir yöntemdir ve proseste ortaya çıkan zehirli gazların tutulması gerekmektedir. Yüksek oranda sülfür içeren cevherlerde bu yöntem, sülfürik asitin üretimini de içermektedir. Ancak sülfürik asit fiyatlarının düşük olması ve

talebin sınırlı olmasından dolayı, bu yöntemle üretimi çok cazip olmayabilir. Ayrıca düşük sülfür içerikli cevherlerin kavurulmasında da, gaz toplama ve temizleme donanımları gerekmektedir (Iglesias ve Carranza, 1994). Bu nedenle kavurma yöntemi, ekonomik ve/veya çevresel faktörler yüzünden giderek önemini yitirmiştir.

Sülfürlü minerallerin tepkimeleri ekzotermiktir ve çeşitli mineraller farklı sıcaklıklarda oksitlendiğinden sıcaklık kontrolü oldukça zordur. Yüksek sıcaklıklar; hematitin tekrar kristallenmesine, altının sonradan fiziksel kuşatılmasına, kalsine ürünün gözenekliliğinde bir azalmaya ve sonuçta siyanür liçi aşamasında altın kazanımının düşmesine neden olmaktadır (Arriagada ve Osseo-Asare, 1984; Swash ve Ellis, 1986; Grimsey ve Aylmore, 1990). Bu nedenle bazı durumlarda sadece %60-70 altın kazanımı elde edilebilmektedir (Dunn vd., 1989).

Yaklaşık son 20 yıldır mikrodalga yöntemiyle refrakter altın cevherlerinin oksidasyonu üzerine birçok bilimsel çalışma yapılmıştır (Chen vd., 1984; Haque, 1987a, 1999; Beeby, 1992; Huang, 2000; Huang ve Rowson, 2000, 2002; Havlik vd., 2002; Nanthakumar vd., 2007). Sülfürlü minerallerin genel olarak kolaylıkla mikrodalga enerjisi ile ısıtılmasından dolayı, refrakter altın cevher ve konsantrelerinin mikrodalga ile ön işlemi mümkündür. Altın cevherlerinde yaygın bir şekilde bulunan gang mineralleri saydam olmasına karşın, altın içeren mineraller ise iyi bir mikrodalga emici özelliğe sahiptirler (Haque, 1999). Haque (1987a, b), arsenopiritli refrakter altın konsantresinin laboratuvar ölçeğinde mikrodalga enerjisi ile ön işlemi üzerine deneyler gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalarda, cevherdeki arsenik ve sülfürün %80'den fazlası,  $As_2O_3$  ve  $SO_2$  olarak uzaklaştırılmış, demir ise hematite oksitlenmiştir (Tepkime 5).

Mikrodalga ön işleminde cevherin tane boyutu ve mikrodalga uygulama süresi, altın kazanımını önemli şekilde etkilemektedir. Bu ön işlem sonrası siyanür liçinde altın kazanımının artması, gözenekli bir hematit yapısının oluşması, pirit ve arsenopiritin oksidasyonu (Tepkime 4 ve 5) sonucu kapanım halindeki altının açığa çıkarılması sebebiyledir (Al-Harashsheh ve Kingman, 2004).

### 2.3. Basınç Oksidasyonu

Basınç oksidasyonu, başlıca oksitleyici olarak

oksijenin kullanıldığı, yüksek basınçlarda ve asidik veya alkali ortamlarda gerçekleştirilen bir prosestir. Alkali ortamda yapılan basınç oksidasyonu, asit tüketen karbonatlı refrakter cevherlere uygulanmaktadır. Bu proses, özellikle düşük sülfür içerikli cevherler için daha uygundur (Amankwah, 2005).

Bu yöntemde sülfürlü mineraller, yüksek basınç ve sıcaklıkta, oksijenli ortamda tamamen sülfatlı bileşiklere oksitlenmekte ve çözündürülmektedir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Iglesias ve Carranza, 1994). Genel olarak basınç oksidasyonu, 170-225°C sıcaklık aralığında ve 1800-2200 kPa basınçta, 1-3 saat arasında oksidasyon zamanı ile 4-5 bölmeli bir otoklavda gerçekleştirilmektedir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Berezowsky vd., 1991; La Brooy vd., 1994). Sülfürlü minerallerin sülfata tam olarak oksidasyonunu sağlamak, elementer sülfür ve jarositin ( $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) oluşumunu önlemek için oksidasyon 160°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Amankwah, 2005). Otoklavda pirit ve arsenopirit başlangıçta ferrik, arsenat ve sülfat iyonlarına dönüştürülmektedir. Bu iyonlar; skorodit, hematit, demir(III) hidroksit ve jarosit şeklinde çökelebilmektedir (Weir ve Berezowsky, 1986; Berezowsky vd., 1991).

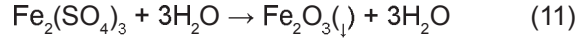
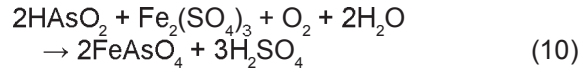
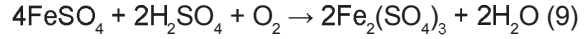
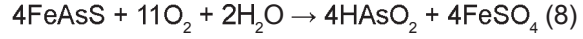
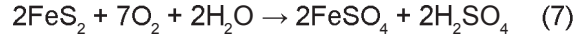
Basınç oksidasyonu yöntemi, yüksek tenörlü ve ayrıca sülfürlü minerallerin tamamen oksidasyonu gereken cevherler için oldukça uygun bir proses olmasına karşın, kullanılan otoklavlar ve oksijen tesisine olan gereksinimden dolayı prosesin ilk yatırım maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek basınç ve sıcaklıktan dolayı gerekli güvenlik önlemlerinin alınması zorunluluğu, yöntemin işletme maliyetini de artırmaktadır (La Brooy vd., 1994).

Basınç oksidasyonu ile ilgili olarak aşağıdaki prosesler geliştirilmiştir (Iglesias ve Carranza, 1994):

- 1800-2200 kPa basınçta ve 170-190°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen Sherritt-Gordon prosesi.
- Katalizör olarak nitratın kullanımı ile Sherritt-Gordon prosesinden farklı olan ve 700 kPa basınçta ve 120°C sıcaklıkta gerçekleştirilen Arseno prosesi.
- 100-200°C sıcaklık aralığında alkali şartlarda gerçekleştirilen basınç liçi.

Basınç oksidasyonunda tepkimenin hızı,

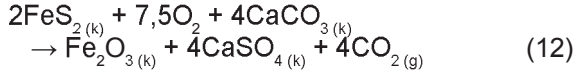
mineral yüzeyine oksijenin taşınması ile kontrol edilmektedir. Bu yüzden daha ince boyutta öğütme ile mineral yüzey alanının artırılması tepkime hızını artırmaktadır. Liç hızını etkileyen başlıca parametreler; ortamın sıcaklığı ve asit miktarıdır. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Thomas, 2005):



Yüksek sıcaklıkta basınç oksidasyonu işlemi ilk olarak 1985 yılında Kaliforniya'da Homestake McLaughlin Tesisinde uygulanmıştır (Thomas, 2005). Bu tesiste 3 adet 4,2x16,2 m boyutlarındaki otoklavda 180°C'de günde 2700 ton düşük sülfür içerikli piritik cevher liç edilmiştir. Bu tesis, endüstriyel olarak cevher üzerine basınçlı oksidasyonun ilk uygulamasıdır. Flotasyon konsantrasyonunun basınç oksidasyonunun ilk uygulaması ise Brezilya'da Sao Bento Mineracao Tesisinde 1986 yılının sonuna doğru başlamıştır (Fraser vd., 1991). Bu teknolojinin teknik bilgisi, Sherritt-Gordon Şirketi tarafından sağlanmaktadır.

Nötr veya alkali şartlardaki oksidasyon, karbon içeriği yüksek (>%10  $CO_3^{2-}$ ) ve düşük sülfürlü (<%2) cevherlere uygulanabilmektedir. Bu proses, Amerika'da Utah'ta Barrick Mercur tesisinde uygulanmıştır. Proses, 220°C'de 140-180 kPa kısmi oksijen basıncında gerçekleştirilmekte ve pirit, sülfürik asit ve demir oksit/hidroksit formuna çözündürülmektedir. Mercur refrakter cevheri, %20'ye kadar karbonat içermektedir. Mercur tesisinde proseste oluşan asit, cevherdeki karbonat ile nötrleştirilmektedir. Alkali basınç oksidasyonu tesisinin kurulum maliyeti, asidik basınç oksidasyonundan daha düşüktür. Fakat alkali basınç oksidasyonunda altın kazanımı daha düşüktür (Thomas, 1991, 2005). Çünkü alkali oksidasyonda çözünmeyen demir oksit/hidroksit bileşikleri oluşabilen, altın ve sülfürlü minerallerin yüzeyini kaplayabilmektedir (Marsden ve House, 2006). Alkali basınç

oksidasyonunda pirit için gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir (Thomas, 2005):

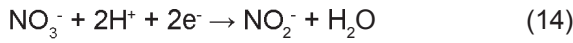


Arseno prosesi, nitratla katalizlenmiş oksijenli liç sisteminin kullanıldığı bir basınç oksidasyonu prosesidir. Bu prosesin endüstriyel uygulaması yoktur. Prosesin katalitik doğası nedeniyle çok yüksek tepkime hızları elde edilmekte ve sülfür oksidasyonu 15 dk'dan daha kısa sürede tamamlanmaktadır (Fair vd., 1986; Beattie ve Rausepp, 1988; van Weert vd., 1988; Beattie ve Ismay, 1990).

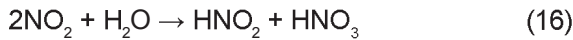
Proses, genel olarak 120°C sıcaklık ve 700 kPa oksijen basıncında gerçekleştirilmektedir. Proses boyunca nitrik asit, suda tamamen ayrışarak kuvvetli bir oksitleyici reaktif olan nitrat iyonuna (Tepkime 13) dönüşmektedir (Beattie ve Rausepp, 1988; Foo ve Bath, 1989).



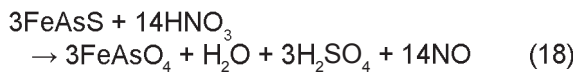
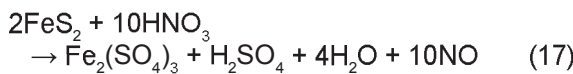
Nitrat iyonu ( $\text{NO}_3^-$ ), üstelik Tepkime 14'de görüldüğü gibi diğer bir oksitleyici nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) oluşturmaktadır:



Nitrat ve nitrit iyonları, sülfürlü mineralleri oksitleyen kuvvetli oksitleyici reaktiflerdir. Liç ortamında oluşan nitroz oksit ( $\text{NO}$ ) hızlı şekilde oksijenle tepkimeye girerek azot dioksiti ( $\text{NO}_2$ ) oluşturmaktadır ve azot dioksit suda nitrat ve nitrit iyonlarına dönüşmektedir (Tepkime 15 ve 16).



Pirit ve arsenopiritin nitrik asitle tepkimeleri 60°C üzerindeki sıcaklıklarda, 1,7'nin altındaki pH'da ve 70 ile 180 g/L arasındaki asit konsantrasyonunda çok hızlı gerçekleşmektedir. Pirit ve arsenopiritin nitrik asitle reaksiyonları sırasıyla Tepkime 17 ve 18'de verilmiştir (Fair vd., 1986):



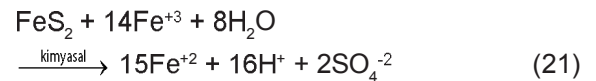
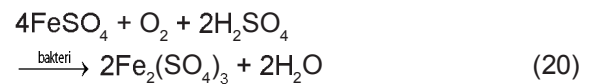
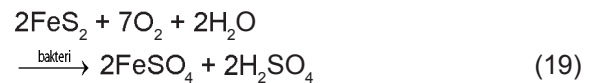
## 2.4. Biyooksidasyon

Biyooksidasyon, günümüzde refrakter altın cevher ve konsantrelerinin oksidasyonu için kanıtlanmış endüstriyel bir yöntemdir. 1986 yılından beri bu yöntem, siyanürleme işleminde yüksek altın kazanımı elde etmek amacıyla pirit ve arsenopiritin oksidasyonu/çözündürülmesi için endüstriyel ölçekte başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (van Aswegen vd., 1991; 2007).

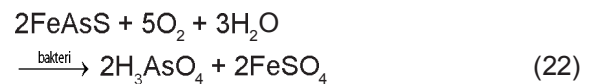
Sülfürlü cevher ve konsantrelerin biyooksidasyonunda, altını kuşatan sülfürlü minerallerin kristal kafesinin bozundurulmasında asidik çözeltilerde demir ve/veya sülfür oksitleyici mikroorganizmalar kullanılmakta ve böylece geleneksel siyanür liçi ile kazanım için kuşatılmış altın "serbest" hale getirilmektedir (Lawrence ve Bruynesteyn, 1983; Lazer vd., 1986). Biyooksidasyon işleminin etkinliği, cevher veya konsantrenin mineralojik özelliklerine bağlı olmaktadır. İşletme maliyetlerini en aza indirmek amacıyla cevherin mi yoksa konsantrenin mi liç edilmesi gerektiği kararı serbest ve kuşatılmış haldeki altının oranına bağlı olmaktadır (Hoffman ve Hendrix, 1976; Pooley, 1987; Komnitsas ve Pooley, 1989; Çiftçi, 2008).

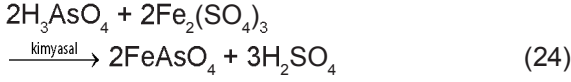
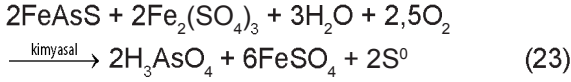
Arsenopirit, piritten daha hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Biyooksidasyon boyunca başlıca kontrol parametreleri; pH, sıcaklık ve  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  transferidir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Çiftçi, 2008). Sülfürlü minerallerin biyooksidasyonu boyunca meydana gelen başlıca reaksiyonlar, Tepkime 19–24'de verilmiştir.

Piritin oksidasyonu/biyooksidasyonu:



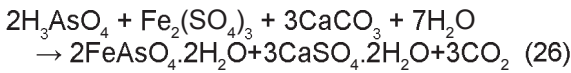
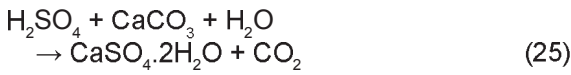
Arsenopirit oksidasyonu/biyooksidasyonu:





Altın içeren piritik/arsenopiritik cevherlerin biyooksidasyonu, sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerde ve nispeten sınırlı da olsa yığınlarda gerçekleştirilmektedir. Karıştırılmalı tank reaktörlerin kullanımı daha fazladır. Biyoreaktörlere flotasyon konsantresi beslenmekte olup, proses süresi 3 ile 5 gün arasında değişmektedir. Pirit ve arsenopiritin oksidasyon tepkimeleri ekzotermiktir ve genellikle reaktörlerin soğutulması gerekmektedir. Biyooksidasyonda önemli derecede oksijen tüketilmektedir. Çözünmüş oksijen seviyeleri 2 ppm'in üzerinde tutulmaktadır. Biyooksidasyon boyunca bakteriler için gerekli azot ve fosfor gibi bazı kimyasallar amonyum sülfat, potasyum fosfat biçiminde ortama ilave edilmektedir (Hackl, 1997; Rawlings, 1997).

Biyooksidasyon aşamasından sonra oksitlenmiş cevher/konsantre ters akımlı çöktürme tanklarında (dekantasyon tikinerlerinde) yıkanmakta, liç çözeltisi çöktürme tankında üst akım olarak taşarken altın içeren katı taneler çöktürme tankı alt akımından alınmakta ve pH ayarlanmasından sonra siyanür ile liç edilmektedir. Yıkamadan sonra elde edilen atık su, asidiktir ve çok zehirli ve kanserojen etkisi olan arsenik içermektedir. Çevresel olarak kabul edilebilir artık çamuru olarak arsenik, demir ve sülfatı çöktürmek için 6 ile 7 arasındaki bir pH'ya kireçtaşı ve kireçle nötralize edilmektedir. Nötralizasyon tepkimelerinden bazıları aşağıda verilmiştir (Nicholson vd., 1994; Hackl, 1997):



Yukarıdaki tepkimelerde (Tepkime 25 ve 26) görüldüğü gibi kireçtaşı ile asit nötralizasyonu ve ferrik arsenat çökmesi gerçekleşmektedir. Ferrik arsenatın kararlılığını sağlamak için Fe(III):As oranı en az 3 olmalıdır. Ferrik demirin yanı sıra diğer çözünmüş metaller, kireçle pH'ın artırılması ile çöktürülmektedir (Hackl, 1997; Rawlings, 1997).

Biyooksidasyon, düşük yatırım ve işletme maliyeti sunması, yüksek sıcaklık veya yüksek basınçlarda çalışan ekipmanlara ihtiyaç duymaması, tesis tasarımındaki basitlikten dolayı işletmeye geçiş süresinin kısa sürmesi, yüksek rezervli ve düşük tenörlü refrakter altın cevherlerinin ön zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan ucuz bir şekilde oksidasyon işleminin (yığın liçi) uygulanması ve çevresel açıdan daha uygun olması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlarının yanında yöntemin sahip olduğu dezavantajlar ise, düşük tepkime hızından dolayı oksidasyonun uzun zaman alması, düşük katı oranı ve metallerin bakteriler üzerine toksik etkisi olarak sıralanabilir (Komnitsas ve Pooley, 1989; Fraser vd., 1991; La Brooy vd., 1994; Crundwell, 1995).

## 2.5. Potansiyel Yöntemler

### 2.5.1. Aşırı İnce Öğütme

Refrakter altın cevherlerine siyanür liçi öncesinde aşırı ince öğütmenin (<10 µm) uygulanması, diğer ön oksidasyon işlemlerine alternatif olabilmektedir. Özellikle sülfürlü mineral kafes yapısında kapanım halinde bulunan altının açığa çıkarılmasında kullanılan kavurma işlemine gerek kalmadan çevresel ve ekonomik kazanç sağlayacağı düşünülmektedir (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2003). Aşırı ince öğütmenin başlıca amacı, cevher minerallerinin mekanik aktifleşmesini ve kapanım halinde bulunan çok küçük altın tanelerine liç reaktifinin etkin bir şekilde temasını sağlamaktır. Cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan mevcut değirmenler ile malzemeleri çok ince boyutlara öğütme, ekonomik olarak mümkün olmamaktadır. Bu amaçla değişik tipte karıştırılmalı değirmenler kullanılmaktadır. Karıştırılmalı değirmenler, karıştırıcı tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Karıştırıcılar; diskli, pinli ve halkalı olmak üzere üç şekilde adlandırılır. Bu değirmenler, yatay veya dikey olarak ve yaş veya kuru olarak uygulanmaktadırlar (Kwade, 1999; Celep ve Alp, 2008).

Mineraller, aşırı öğütmede özgül yüzey alanının artışının yanında oluşan mekanik aktifleştirmeden dolayı sonraki liç prosesini etkileyecek olan kimyasal ya da fizikokimyasal dönüşümlere maruz kalırlar. Örneğin, piritin öğütülmesi sonucunda demir sülfatın oluşması ile demirin çözünebilirliği artmaktadır. Bu durum sonucunda,

refrakter cevherlerde kapanım halindeki altının kazanımı mümkün olabilmektedir (Balaz, 2003; Celep ve Alp, 2008).

Aşırı ince öğütme sürecinde üç farklı mekanizma gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Mekanik aktifleştirme,
- Serbestleşme etkisi (Yüzey alanının artırılması ve kapanım halindeki altının açığa çıkarılması),
- Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılmasıdır.

Mekanik aktifleştirme, bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir süreç olarak ifade edilmektedir (Smekal, 1952). Mekanik aktifleştirme, cevher hazırlama ve ekstraktif metalürjide büyük öneme sahiptir. Mekanik aktifleştirmenin en önemli avantajları; daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi, düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızında artış ve reaksiyon sürelerinin kısılması, suda çözünebilir bileşiklerin oluşmasıdır. Mekaniksel yolla artan çözünmenin başlıca sebepleri olarak; yapısal düzensizlik, mineral tanelerinin amorflaşması, seçimli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması ve aşırı öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu olarak gösterilmiştir (Welham, 2001; Balaz, 2003).

Refrakter altın cevher/konsantrelerinin aşırı ince öğütme ile mekanik aktifleştirme için; Irigetmet, Activox, Metprotech, Albion prosesleri ve Kalgoorlie uygulaması geliştirilmiştir (Balaz, 2000; Celep ve Alp, 2008).

## 2.5.2. Kimyasal Oksidasyon

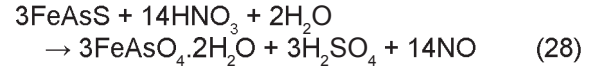
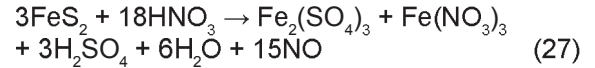
Bu proseste, cevherdeki sülfid ( $S^{2-}$ ) bileşikleri sülfata ( $SO_4^{2-}$ ) veya elementer sülfüre ( $S^0$ ) dönüştürülmektedir. Ozon, permanganat, klor, Caro asidi (peroksimonosülfirik asit), hipoklorit, oksijen, hidrojen peroksit, nitrik asit ve ferrik demir gibi çeşitli oksidantlar refrakter altın cevherlerinin oksidasyonu için uygulanmaktadır (Schenier vd., 1971; Guay ve Peterson, 1973; Guay, 1980, 1981; Jackson, 1982; Greaves vd., 1990; McCliney, 1990). Reaktifin bulunabilirliği, maliyeti, prosesin kurulum maliyeti, çevresel kaygılar ve prosesin gelişimi gibi etkenler bu yöntemin uygulanmasını sınırlandırmaktadır (Roberts, 1976). Kimyasal oksidasyon yöntemleri laboratuvar veya pilot ölçekte uygulanmış olmasına karşın, tesis ölçekte uygulamaları bulunmamaktadır (Ubal dini vd., 2000).

Bu bölümde şu anda endüstriyel uygulaması olmayan atmosferik şartlarda veya düşük basınçlarda kimyasal oksidasyonu içeren; Nitroks ve Redoks prosesleri, Artech/Cashman prosesi, Activox ve Klorlama proseslerinden bahsedilmektedir.

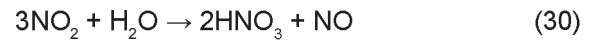
### 2.5.2.1. Nitrox ve Redox Prosesleri

Nitrox ve Redox prosesleri genel olarak aynıdır, fakat çalışma sıcaklığı ve basıncında farklılıklar bulunmaktadır (Beattie vd., 1988). Bu proseslerde oksitleyici nitrik asit olup, nitrik asit proseste geri kazanılmakta ve tekrar kullanılmaktadır. Nitrox prosesinde, kalsiyum nitrat kullanılmaktadır. Her iki proses için çalışma şartları; sıcaklık 90-110°C, basınç 100-400 kPa ve pH 1'in altındadır (La Brooy vd., 1994).

Pirit ve arsenopirit için oksidasyon reaksiyonları Tepkime 27 ve 28'deki gibidir:



Proseste asitin geri dönüşümü, NO'nun nitrik aside tekrar oksidasyonunu içermektedir:



Nitrik asitin oldukça korozif yapısı sebebiyle bu asitin kullanıldığı prosesler altın endüstrisinde çok yaygın değildir. Aynı zamanda Nitrox ve Redox proseslerinin endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır (Amankwah, 2005).

### 2.5.2.2. Artech/Cashman Prosesi

Bu proseste, 110°C'de ve 350 kPa'da asidik klorür çözeltisinde bir tepki verici olarak  $Ca^{+2}$  kullanılmaktadır. Proseste kullanılan otoklav, korozyonu önlemek için titanyum ile kaplanmıştır. Çalışma pH'ı 1-2 aralığında olup, tepkime zamanı 0,5-1 saattir (Canterford, 1988). Bu liç koşullarında arsenik, arsenik-demir-kalsiyum çökeleği ile kararlı bir bileşiğe dönüştürülmektedir. Bu yüzden proses çevresel açıdan duyarlı alanlarda arsenopiritli altın cevherlerinin oksidasyonu için uygun olabilmektedir. Fakat



Ca<sup>2+</sup>'nin havadaki CO<sub>2</sub> ile kalsiyum karbonata dönüşmesi ve arseniğin serbest hale gelmesi sebebiyle, arsenik-demir-kalsiyum çökeltisinin uzun süre kararlılığını koruyamaması açısından sakıncaları bulunmaktadır (Robins, 1987; La Brooy vd., 1994).

### 2.5.2.3. Activox Prosesi

Activox prosesi, basınç oksidasyonuna göre daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilmekte ve proseste sülfürlü minerallerin oksidasyonu için bir ön işlem olarak çok ince öğütme kullanılmaktadır. Sülfürlü cevher veya konsantre, yaklaşık d<sub>80</sub> tane boyutu 5 µm olacak şekilde düşey milli bir değirmende öğütülmektedir ve enerji gereksinimi 50–120 kW-saat/ton cevher'dir. Öğütülmüş cevher, 0,5–1 saatlik bir süre ile 900 kPa altındaki oksijen basıncı ve 100°C altındaki sıcaklıklarda liç edilmektedir. Proseste bir miktar sülfür oluşmakta, fakat proses sülfürün ergime noktasının (120°C) altında işletildiğinden sülfür, altın veya mineral yüzeyini kaplamamaktadır. Bu ılımlı şartlar, kauçuk veya plastik kaplı çelik veya paslanmaz çelikten yapılmış reaktörlerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Laboratuvar testlerinde ön işlem uygulanmış pirit/arsenopirit konsantresinden %98-99 altın kazanım verimi elde edilmiştir (Corrans, 1992; La Brooy vd., 1994).

### 2.5.2.4. Klorlama

Klorun sulu çözeltisi, kuvvetli oksitleyici özelliğindedir. Bu nedenle sülfür ve karbon içeren cevherlerin oksidasyonunda kullanılabilir. Klor gazı, suda hidroklorik asit (HCl) ve hipokloröz asite (HOCl) kolay bir şekilde çözünmektedir (Snoeyink ve Jenkins, 1980).

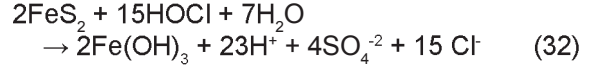


Klor gazı ve hipokloröz asiti, kuvvetli oksitleyici reaktifler olmasına karşın, sülfürlü ve karbon içeren cevherlerin oksidasyonu için hipokloröz asit tercih edilmektedir. Klor oksidasyonu, etkin olarak hipokloröz asitin aktivitesinin en yüksek olduğu 3 ile 5 pH aralığında ve 50–60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Marsden ve House, 2006).

Proseste sülfür ve karbonat içermeyen cevherler için klor tüketimi yaklaşık olarak 1 ton cevher için 10 kg gibi oldukça düşüktür. Fakat sülfürlü

ve karbonatlı cevherler için tüketim 50 kg/ton'un üzerinde olabilmektedir. Ayrıca altın, klorla tepkimeye girmekte ve kloru tüketmektedir (Nagy vd., 1968; Brunk ve Atwood, 1987; Birak ve Deter, 1987).

Pirit, Tepkime 32'deki gibi hipokloröz asitle tepkimeye girmektedir:



Klorlama prosesinde bazı değişiklikler yapılmasına karşın, klorun aşırı tüketimi sebebiyle yüksek sülfür ve karbon içeren cevherler için hala uygun değildir. Ayrıca klor gazı oldukça zehirlidir ve proses artıklarının bertarafı çok pahalı bir yöntemdir. Klorun maliyeti, korozif yapısı ve prosesin çevresel gereklilikleri bu yöntemin kullanımını sınırlandırmakta ve günümüzde bu prosesin uygulandığı bir tesis bulunmamaktadır (Amankwah, 2005).

## 3. SONUÇLAR

Refrakter altın cevherlerinin ön işleme amacıyla çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Geçmişte oldukça yaygın bir şekilde kullanılan kavurma ve basınç oksidasyonu yöntemleri, ekonomik ve/veya çevresel faktörler yüzünden günümüzde önemini yitirmektedirler. Son yıllarda geleneksel kavurma yöntemine alternatif olarak mikrodalga uygulaması üzerine bilimsel çalışmalar sürmekte birlikte çevresel ve maliyet açısından daha uygun alternatif prosesler üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar sonucunda geliştirilen biyooksidasyon ve aşırı ince öğütme yöntemlerinin günümüzde endüstriyel uygulamaları ve önemi giderek artmaktadır.

Biyooksidasyon ve aşırı ince öğütme (mekanik aktifleştirme) yöntemlerinin, metal madenciliğine (altın, bakır, vb.) yeni bir ufuk açtığı gerek yapılan bilimsel araştırmalarla gerekse kurulan endüstriyel tesislerle kanıtlanmıştır. Ticari uygulamalara yönelik yapılan Ar-Ge ve fizibilite çalışmaları, ülkemizde önümüzdeki yıllarda başta sülfürlü refrakter altın cevherleri (Çöpler, Erzincan) olmak üzere, diğer sülfürlü cevher ya da konsantrelerin değerlendirilmesinde biyoteknolojik yöntemlerin gerek çevresel gerekse maliyet açısından alternatif olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Ayrıca aşırı

ince öğütmenin de önümüzdeki yıllarda daha da önem kazanacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu inceleme makalesini, 1154-D-05 no'lu proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na ve 107M194 no'lu proje ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığımız Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

Afenya, P.M., 1991; "Treatment of Carbonaceous Refractory Gold Ores", *Minerals Engineering*, **4(7-11)**, 1043-1055.

Afidenyo, J.K., 2008; "Microbial Pre-treatment of Double Refractory Gold Ores", Yüksek Lisans Tezi, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 166s.

Al-Harashsheh, M. ve Kingman, S.W., 2004; "Microwave-assisted Leaching – A Review", *Hydrometallurgy*, **73**, 189-203.

Amankwah, R.K., 2005; "Biodegradation of Sulfides and Carbonaceous Matter in Refractory Gold Ores", Doktora Tezi, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 234s.

Arriagada, F.J. ve Osseo-Asare, K., 1984; "Gold Extraction from Refractory Ores: Roasting Behavior of Pyrite and Arsenopyrite", In: *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, AIME. (Kudryk, V., -ed.), 367-385.

Balaz, P., 2000; "Extractive Metallurgy of Activated Minerals", Elsevier Science, The Netherlands, 290s.

Balaz, P., 2003; "Mechanical Activation in Hydrometallurgy", *International Journal of Mineral Processing*, **72**, 341-354

Beattie, M., Balderson, G. ve Foo, K., 1988; "Application of Arseno-process Technology to Refractory Ores and Concentrates", In: *Randol Perth International Gold Conference*, Randol International, Golden Colorado, USA, 123.

Beattie, M.J.V. ve Rausepp, R., 1988; "The Arseno Process – An Update", In: *Proceedings of Annual Meeting of Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, Edmonton, Canada.

Beattie, M.J.V. ve Ismay, A., 1990; "Applying the Redox Process to Arsenical Concentrates", *Journal of Metals*, 31-35.

Beeby, J.P., 1992; "The Recovery of a Valuable Species from an Ore", Patent No: WO92/18249.

Berezowsky, R.M.G.S., Collins, M.J., Kerfoot, D.G.E. ve Torres, N., 1991; "The Commercial Status of Pressure Leaching Technology", *Journal of Metals*, **43(2)**, 9-15.

Birak, D. ve Deter, K., 1987; "Changes in the Jerrit Canyon Metallurgical Process as a Result of Geologic Characteristics of the Ores", In: *Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy*. Canadian Institute of Mining and Metallurgy (Salter, R.S., -ed.), 135-139.

Brown, A.J., 1984; "Economics of Recovering Gold from Refractory Sulfide Concentrates", In: *1st Int. Symp. Precious Metals Recovery*, Reno, Nev., June.

Brunk, K.A. ve Atwood, R.L., 1987; "Practical Aspects of Cyanidation of Refractory Gold Ores", In: *Proceedings of the Annual AIME Meeting*, Denver, CO, USA.

Burcle, J., Marchant, G. ve Merk, R., 1981; "Arsenic Emissions and Control in Gold Roasting Operations", *Environmental International*, **6**, 443-451.

Canterford, J.H., 1988; "Application of the Artech/Cashman Process for Refractory Gold Ores", In: *Randol Perth International Gold Conference*, Randol International, Golden Colorado, USA, 343.

Celep, O. ve Alp, İ., 2008; "Karıştırılabilirliğinin İncelenmesi", *Madencilik*, **47(3)**, 15-26.

Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W., Kashyap, S., 1984; "The Relative Transparency of Minerals to Microwave Radiation", *Canadian Metallurgical Quarterly*, **23(3)**, 349-351.

- Connell, I.L. ve Grossi, B., 1981; "Roasting Process at the Giant Yellowknife Mine", In: The 20th Annual Conference of Metallurgists of the C.I.M., Hamilton, Ontario.
- Corrans, I.J. ve Angove, J.E., 1991; "Ultrafine Milling for the Recovery of Refractory Gold", *Minerals Engineering*, **4**, 763-776.
- Corrans, I.J., 1992; "Activox Pilot Plant", In: AMMTEC Mineral & Metals Processing News, AMMTEC Perth WA.
- Crundwell, F.K., 1995; "The Prediction of the Bioleaching of Refractory Gold Ores in a Continuous Plant from the Batch Data", *Mineral Bioprocessing*, **2**, 17-39.
- Çiftçi, H., 2008; "Refrakter Altın Cevher ve Konsantrelerinin Biyooksidasyonu", Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 356s.
- Deng, T., 1995; "Aqueous Pressure Oxidation of Minerals - A Salient Development in Hydrometallurgy", *Miner. Proc. Extra. Metall. Rev.*, **12**, 185-222.
- DPT, 2001; "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı", Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu, ÖİK:634, DPT: 2623, Ankara.
- Dunn, J.G., Graham, J. ve Linge, H.G., 1989; "The Treatment of Refractory Gold Ore", *Chem. Australia*, **56(11)**, 401-404.
- Dunne, R., 2005; "Flotation of Gold and Gold-bearing Ores", *Developments in Mineral Processing* (Adams, M.D.,-ed.), Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 309-344.
- Ellis, S., 2003; "Ultra fine grinding - a practical alternative to oxidative treatment of refractory gold ores", In: Proceedings Eighth Mill Operators Conference, AusIMM, Melbourne, Australia, 11-17.
- Fair, K.J., Schneider, J.C. ve van Weert, G., 1986; "Options in the Nitrox Process", In: Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 279-291.
- Foo, K.A. ve Bath, M.D., 1989; "Trends in the Treatment of Refractory Ores", In: Proceedings of the 92nd Western Mining Conference, Colorado Min. Assoc., USA.
- Fraser, K.S., Walton, R.H. ve Wells, J.A., 1991; "Processing of Refractory Gold Ores", *Minerals Engineering*, **4(7-11)**, 1029-1041.
- Gasparrini, C., 1993; "Gold and Other Precious Metals", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 336s.
- Greaves, J.N., Palmer, G.R. ve White, W.W., 1990; "The Recovery of Gold from Refractory Ores by the Use of Carbon in Chlorine Leaching", *J. Met.*, **42(9)**, 12-14.
- Grimsey, E.J. ve Aylmore, M.G., 1990; "Roasting of Arsenopyrite", In: Proceedings of Gold 1990, AIME, 397-410.
- Guay, W.J. ve Peterson, D.J., 1973; "Recovery of Gold from Carbonaceous Ores at Carlin, Nevada", *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, **154**, 102-104.
- Guay, W.J., 1980; "How Carlin Treats Gold by Double Oxidation", *World Min.*, **154**, 47-49.
- Guay, W.J., 1981; "The Treatment of Refractory Gold Ores Containing Carbonaceous Materials and Sulphides", In: Proc. 110<sup>th</sup> AIME Meet. Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics, SME-AIME, Chicago, 22-26.
- Hackl, R.P., 1997; "Commercial Applications of Bacterial-mineral Interactions", *Mineralogical Association of Canada (McIntosh, J.M., Groat, L.A., -eds.)*, 143-167.
- Hayden, A.S., Mason, P.G. ve Yen, W.T., 1987; "Refractory Gold Ore Oxidation-Simulation of Continuous Flow", In: Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 306-315.
- Haque, K.E., 1987a; "Gold Leaching from Refractory Ores - Literature Survey", *Min. Proc. Extv. Metall. Rev.*, **2**, 235-253.
- Haque, K.E., 1987b; "Microwave Irradiation Pretreatment of a Refractory Gold Concentrate",

- In: Proc. Int. Symp. On Gold Metallurgy (Salter, R.S., Wyslouzil, D.M., McDonald, G.W., -eds.), Winnipeg, Canada, 327-339.
- Haque, K.E., 1999; "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes – A Brief Review", Int. J. Miner. Process., **57**, 1-24.
- Havlik, T., Popovicova, M., Ukasik, M., 2002; "Use of Microwave Energy for Chalcopyrite Leaching", Metall., **56(3)**, 131-134.
- Hoffman, L.E. ve Hendrix, J.L., 1976; "Inhibition of *T. ferrooxidans* in Soluble Silver", Biotech. Bioeng., **18(8)**, 1161.
- Huang, J.H., 2000; "The Application Microwave Energy to Improve Grindability and Extraction of Gold Ores", Doktora Tezi, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- Huang, J.H. ve Rowson, N.A., 2000; "An Application of Microwave Pre-oxidation in Improving Gold Recovery of a Refractory Gold Ore", Rare Metals, **19(3)**, 161-171.
- Huang, J.H. ve Rowson, N.A., 2002; "Hydrometallurgical Decomposition of Pyrite and Marcasite in a Microwave Field", Hydrometallurgy, **64**, 169-179.
- 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.
- Jackson, D., 1982; "Jerritt Canyon Project", New Plant Uses Sophisticated Processing Circuits to Recover Elusive Gold from Unoxidized and Oxidized Ores, Engineering and Mining Journal, 173-186.
- Komnitsas, C. ve Pooley, F.D., 1989; "Mineralogical Characteristics and Treatment of Refractory Gold Ores", Minerals Engineering, **2(4)**, 449-457.
- Kwade, A., 1999; "Wet Comminution in Stirred Media Mills—Research and Its Practical Application", Powder Technology, **105**, 14-20.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994; "Review of Gold Extraction from Ores", Minerals Engineering, **7(10)**, 1213-1241.
- Lawrence, R.W. ve Bruynesteyn, A., 1983; "Biological Preoxidation to Enhance Gold and Silver Recovery from Refractory Pyritic Ores and Concentrates", CIM Bulletin, **76**, 857, 107.
- Lazer, M.J., Southwood, M.J. ve Southwood, A.J., 1986; "The Release of Refractory Gold from Sulphide Minerals during Bacterial Leaching", In: Gold 100, Proceedings of the International Conference on Gold, SAIMM, Johannesburg, South Africa, 287-297.
- Linge, H.G., 1991; "Basic Causes of Refractoriness and Effect on Ore Treatment"; In: Proceedings of the South East Asia Gold Symposium, Seagold 91, 43-49.
- Marsden, J. ve House, I., 2006; "The Chemistry of Gold Extraction", Society for Mining Metallurgy & Exploration, Colorado, USA, 651s.
- McCliney, R.J., 1990; "Unlocking Refractory Gold Ores and Concentrates", J. Met., **4(9)**, 10-11.
- Mosher, J.B., 2005; "Comminution Circuits for Gold Ore Processing", Developments in Mineral Processing (Adams, M.D.,-ed), Chapter 15, Advances in Gold Ore Processing, pp.253-277.
- Nagy, I., Muckusic, P. ve McCulloch, H.W., 1968; "Chemical Treatment of Refractory Gold Ores", Literature Survey, National Institute for Metallurgy, South Africa, Report No. 38.
- Nanthakumar, B., Pickles, C.A. ve Kelebek, S., 2007; "Microwave Pretreatment of a Double Refractory Gold Ore", Minerals Engineering, **20**, 1109-1119.
- Nicholson, H.M., Lunt, D.J., Ritchie, I.C. ve Marais, H.J., 1994; "The Design of the Sansu Concentrator and BIOX facility", In: Proceedings of the XVth CMMI Congress, Vol. 2, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa, 393-402.
- Oktay, C., Özsuca, D. ve Saklar, S., 2001; "Gümüşhane-Kaletaş Cevherinden Kavurma ve Siyanürleme Yöntemi ile Altın Kazanımı", MTA, 23s.
- Penman, D.W., 1985; "Metallurgical Aspects of the Treatment of Refractory Ores from Barberton", In: Proc. 15<sup>th</sup> Annual Hydrometallurgical Meeting

- of C.I.M., Impurity Control and Disposal, Vancouver, 8.1-8.21.
- Pooley, F.D., 1987; "Use of Bacteria to Enhance Recovery of Gold from Refractory Ores", In: Int. Sym. on Innovative Plant and Processes for Mineral Eng., Minprep 87, Doncaster, 1-14.
- Rawlings, D.E., 1997; "Mesophilic, Autotrophic, Bioleaching Bacteria: Description, Physiology and Role", *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes* (Rawlings, D.E., -ed.), Landes and Springer-Verlag, pp.229-245.
- Roberts, S.J., 1976; "Controlling Roaster off Gases at Campbell Red Lake Miners", *Can. Min. J.*, **97(7)**, 54-56.
- Robins, R.G., 1987; "Arsenic Hydrometallurgy, Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications", In: AIME, Warrendale Penn., USA, 215.
- Robins, R.G. ve Jayaweera, L.D., 1992; "Arsenic in Gold Processing", *Miner. Proc. Extra. Metall. Rev.*, **9**, 255-271.
- Schenier, B.J., Lindstrom, R.E. ve Hennie, T.A., 1971; "Processing Refractory Carbonaceous Ores for Gold Recovery", *J. Metals*, **30**, 37-40.
- 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.
- Smekal, A.G., 1952; "Zum Mechanischen und Chemischen Verhalten von Calcit-spaltflächen", *Naturwissenschaften*, **39**, 428-429.
- Snoeyink, P.L. ve Jenkins, D., 1980; "Water Chemistry", John Wiley, New York, 480s.
- Sparrow, G.J. ve Woodcock, J.T., 1995; "Cyanide and Other Lixiviants Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications", *Miner. Process. Extra. Metall. Rev.*, **14**, 193-247.
- Swash, P.M. ve Ellis, P., 1986; "The Roasting of Arsenical Gold Ores: A Mineralogical Perspective", In: *Gold 100: Proceedings of the International Conference on Gold, Vol. 2*, South African Institute of Mining and Metallurgy, South Africa, 259-274.
- Taylor, P.R., Jin, Z. ve Spangler, M., 1989; "Metallurgy of Refractory Gold Ores – An Overview", In: *Proceedings of the International Gold Expo.*, Reno, NV, USA.
- Thomas, K.G., 1991; "Barrick Gold Autoclaving Processes", In: *World Gold '91*, Cairns, Publ. Series 2, Australasian Inst. Min. Metall., Parkville, Vic., 89-97.
- Thomas, K.G., 2005; "Pressure Oxidation Overview", *Developments in Mineral Processing* (Adams, M.D.,-ed.), Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 346-369.
- Thomas, K.G. ve Cole, A.P., 2005; "Roasting Developments – Especially Oxygenated Roasting", *Development in Mineral Processing* (Adams, M.D.,-ed.), Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 403-432.
- Ubal dini, S., Veglio, F., Toro, L. ve Abbruzzese, A., 2000; "Combined Bio-hydrometallurgical Process for Gold Recovery from Refractory Stibnite", *Minerals Engineering*, **13(14-15)**, 1641-1646.
- van Aswegen, P.C., Godfrey, M.W., Miller, D.M. ve Haines, A.K., 1991; "Developments and Innovations in Bacterial Oxidation of Refractory Ores", *Minerals and Metallurgical Processing*, **8**, 188-192.
- van Aswegen, P.C., van Niekerk, J. ve Olivier, W., 2007; "The BIOX™ Process for the Treatment of Refractory Gold Concentrates", *Biomining* (Rawlings, D.E., Johnson, B.D.,-eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-33.
- van Weert, G., Fair, K.J. ve Aprahamian, V.H., 1988; "Design and Operating Results of the Nitrox Process", In: *Proc. of the 2nd International Gold Conference*, Vancouver, Canada.
- Weir, D.R. ve Berezowsky, R.M.G.S., 1986; "Pressure Oxidation of Refractory Gold Ores", In: *Gold 100, Proc. Inter. Conf. on Extractive Metallurgy of Gold*, 2, SAIMM, Johannesburg, 275.
- Welham, N.J., 2001; "Mechanochemical Processing Of Gold-Bearing Sulphides", *Minerals Engineering*, **14(3)**, 341-347.

Wright, K.P., 1961; "Fluid Bed Roasting in the Red Lake Camp", C.I.M. Bulletin, **54(592)**, 595-600.

Yannopoulos, J.C., 1991; "The Extractive Metallurgy of Gold", Chapman and Hall, London, England, 281s.

Yüce, A.E., 1995; "Altın Gümüş İçeren Sülfürlü Bakırlı-pirit Cevherlerinden Tiyoüre Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımı", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 114s.