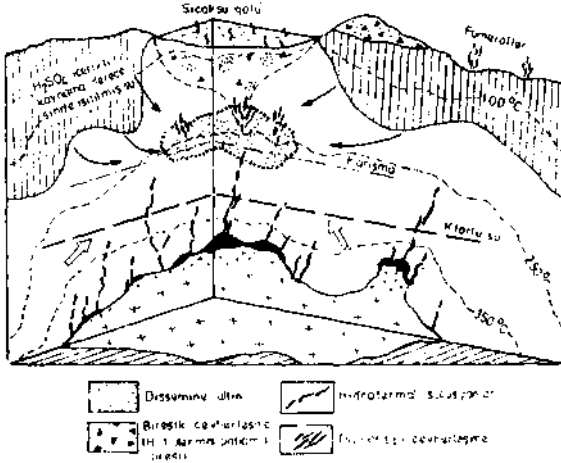


madencilik



Şekil 3. Epitermal cevherleşmelerde, jeotermal sistemlerin şematik kesiti.

hemen birkaç km kuzeyinde doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 25 km uzanan ultrabazik kökenli Karadağ masifinde yer alan listvenitler bu konuda bilinen en iyi örnekleri oluşturur. Masif Paleotetisin kuzey kolunun kabuğunu oluşturan ofiyolit dizisinden meydana gelmektedir. En altta harzburjit ve bu kayacın otometamorfizması sonucu meydana gelmiş olan serpantinler yer alır. Serpantinlerin üzerinde bindirme hattı boyunca sürüklenmiş olan büyük kütle, yine aynı bindirme hattının meydana getirdiği kırık kuşağı boyunca çıkan hidrotermal çözeltilerin metasomatizmasıyla listvenitleşmişlerdir. Hidrotermal ayrışma sonucu başlangıçta kalsifiye olarak dolomitleşen serpantinler sonradan silisifiye olmuştur. Mevcut bindirme kuşağı boyunca gelişen çözeltiler Au, Pt, Ni, WO₃, As ile eser oranda Sb, Bi, Nb gibi element içeriklidir ve listvenitleşme sonucunda oluşan cevherleşme polimetalik bir özellik gösterir. Altın içeriği çoğunlukla 500 ppb altında olmakla birlikte nadiren 25000 ppb değerlerine kadar yükselir. Yaygınca gözlenen arsenopirit altının büyük bir bölümünü yapısında bulduran ana mineral konumundadır.

Ultrabazik kayalarla görülen altın cevherleşmesi çoğu zaman magma differansiyas-

yonu sonucunda gelişen hidrotermal çözeltilerin kırık sistemlere yerleşimi ile ilişkilidir. Bursa-Orhaneli (Topuk-Göynükbelen) yöresinde, Üst Kretase yaşlı ultrabazik kayalardan alınan ayrışma oranı çok düşük örneklerin altın içeriği, ultrabazik kayalardan beklenen ölçülerde düşük değerler verir. Ancak bu kayaları kesen Paleosen granitoid kütlelerinin dokanaklarında ve dokanağa yakın alanlarda ayrılmış kaya örneklerinde 100-3000 ppb değerleri arasında altın saptanmıştır. Altın derişiminin başlıca nedeni fay hatları boyunca yerleşen postmagmatik çözeltilerin ultrabaziklerle olan reaksiyonel ilişkisidir. Çalışmalar hidrotermal çözeltiler içinde Au ile birlikte, Ni, Co, V, Mn, Cu ve Zn'nun varlığını ortaya koyar. Altın içeriği ile bakır cevherleşmesi arasında belirgin bir ilişki olup özellikle faylanmanın şiddetli olduğu yerlerde gelişen pirit, kalkopirit ve bunlardan türeyen malakit ve azurit gibi minerallerin altın içeriği 1-2 ppm mertebesine ulaşır.

8. SONUÇLAR

Orojenik kuşaklarda altın yataklarının oluşması üç farklı işlevin sonucunda gerçekleşmektedir.

—Bir magma kaynağı tarafından ısıtılmış olan ve sahip olduğu ısı ve kimyasal bileşim nedeniyle yüksek çözme yeteneği kazanmış meteorik kökenli çözeltilerin içerdikleri metalleri yüksek geçirgenliğe sahip kayalar içinde bırakmaları,

—Özellikle granitoid bileşimli kayaların entrüzyonu sürecinde ortaya çıkmış post-magmatik çözeltilerin uygun jeolojik yapılarda içerdikleri metalleri bırakmaları,

—Granitoid entrüzyonların metasomatizmasıyla altının hareketlenmesi ve yeniden çökmesidir.

En yüksek altın içeriğine sahip yataklar çoğunlukla postkarn metasomatizmayla ilgili olan yataklardır. Ancak jeotermal sistemler içindeki yataklar daha büyük rezervler içerirler ve önemli bir kısmı yüzeye yakın alanlarda bulunmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bu yataklara olan

madencilik

ilgi oldukça artmıştır. Olası cevherleşmelerin tespitinde silisleşme, listvenitleşme, sülfürleşme, piropilitleşme gibi alternasyonların varlığı önemli bir ipucudur.

Bazalt bileşimli magmaların differansiasyonu sonucunda oluşan asit belişimli kayalar içinde altının 1,2 ile 7,5 defa daha fazla zenginleşmesi esas olarak magmaların su içeriğindeki artışla ilgilidir. Doğal olarak üretken entrüzyonların altın cevherleşmesi oluşturma şansı daha fazladır. Bu durum en iyi şekilde pegmatitlerde görülmekte, üretken granitoid entrüzyonlarla ilişkili olanlarda oldukça yüksek altın değerlerine rastlanılmaktadır. Ancak altın, en yüksek değerlerine magmatojen sıvılar içinde ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklıklar içeren bu çözeltilerin klor içeriği ile altın miktarı arasında bir ilişki bulunmakta, yüksek klor mevcudiyeti altının eriyebilirliğini artırma yönünde etkili olmaktadır. Altın yataklarının oluşumunu açıklamada kullanılan modellerde çeşitli metaller içeren sıcak çözeltilerin kökenleri magmalara ya da meteorik sulara bağlanmaktaysa da , çoğu zaman cevherleşmeden hangisinin sorumlu olduğunu kesin sınırlarla saptamak güçtür.

KAYNAKLAR

- AYKOL, A., GÜLTEKİN, A. H., 1992; Plaser Yatakları", I.T.Ü. Vakfı Yayınları, İstanbul
- BOYLE, R.W., 1979, The Geochemistry of gold and its deposits, Geol. Survey of Canada, Bulletin 280, 584 p.
- GÜMÜŞ, A., 1970, Türkiye Metalojeni , M.T.A. Enstitüsü Yayınları, Ankara, No.44, s. 30.
- GÜLTEKİN, A.H., 1991, Dünya Alüvyal Altın Plaserleri, I.T.Ü Dergisi, Cilt 49, Sayı 2.
- HENLEY, R., 1973, "Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions", Chem. Geol, vol. 11, No.2, pp 73-87.
- INTERNATIONAL MINING, February 1988, "Epitermal Gold", A Basic guide to the pacific epitermal arc;Where the gold is to be found and Where it came from, pp 7-22.
- KARAMANDERESİ I.H., 1989 "Epitermal Altın Yatakları ve Jeotermal Sistemlerin Göçü", 43. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Ankara.
- KIRIKOĞLU, M.S., 1990; "Epitermal Altın Yataklarının Oluşumu ve Özellikleri", Madencilik Dergisi, Cilt XXIX Sayı 1, Sayfa 41-50.
- KOROBAYNIKOV, A.F., February 1989 ; "Behavior of gold in magmatic and metasomatic processes", International Geology Review, volume 31, pp 171-175.
- PYKE, D.R., 1976; "On the relationship of gold mineralization and ultramafic volcanic rocks in the Timmins area, northeastern Ontario" Can. Inst. Min. Metal., Bulletin V. 69, No.773, pp. 79-87.
- LINDGREN, W., 1993, "Mineral Deposits" Mc Graw-Hill book company, New York and London, 930 p.

Altın Üretim Tesislerindeki Siyanürün Türleri, Toksik Etkileri ve Atık Barajındaki Davranışı

*The Forms, Toxicity and Behaviour of Cyanide in Gold
Cyanidation and Tailing Dams*

ÜnerİPEKOĞLU (*)
Hasan MORDOĞAN (**)

OZET

Bu yazıda altın cevherlerinin siyanürizasyon işleri sırasında kullanılan ve cevher bileşimine bağlı olarak oluşan siyanür ve metal siyanür komplekslerinin özellikleri, toksik etkileri açıklanmakta, barajda toplanan tesis atıklarının çeşitli kimyasal ve fiziksel tepkimelerle doğal bozunması irdelenmektedir.

ABSTRACT

This article reviews certain basic information on the use and toxicity of cyanides and the forms of metal cyanide complexes in gold cyanidation. The behaviour of cyanide containing effluents in tailing dams, through a number of naturally occurring physical and chemical mechanisms are further discussed.

(*) Prof. Dr., Maden Y. Müh., D.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, İZMİR.

(**) Yrd. Doç. Dr., Y. Kim. Öğretim Üyesi, D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, İZMİR

madencilik

1. GİRİŞ

Altın cevherlerinden altının siyanür ile kazanılması, yaklaşık bir yüzyıldan beri, tüm dünyada uygulanmaktadır. Genellikle düşük tenörlü (3 gr/t Au'dan az) ince dağılımlı cevherler iri boyutta kırılarak (-25 mm) yığın liçine, daha ince (-4 mm) ufalanmış cevherler perkolasyon liçine ve yüksek tenörlü ince taneli (-0,2 mm) cevherler ise yaygın olarak karıştırma liçine tabi tutulmaktadır. İşlem sırasında oluşan altın ve gümüş siyanür kompleksleri ya karbon üzerine soğurularak (CIP ve CIL yöntemleri) ya da metalik çinko ile çöktürülmek suretiyle çözeltiden alınıp altın kazanma devresine gönderilmektedir. Geri kalan altın yüksüz ve halen siyanür içeren pülp ise siyanürün uzaklaştırılması ve depolanmak üzere tesisin atık ünitesine gönderilmektedir.

Bu işlemler sırasında cevherin mineralojik ve kimyasal yapısına bağlı olarak yaklaşık ton başına 0,5-5,0 kg arasında NaCN tüketilmektedir. Siyanürizasyon işlemi Au ve Ag yanında, cevher içerisinde bulunan başlıca Cu, Ni, Zn, Fe minarelleri de metal siyanür kompleksleri vererek çözünebilmektedir. Kullanılan yöntem ve cevherin özelliklerine bağlı olarak, tesis atıkları serbest ve kompleks siyanürler halinde 50-400 ppm arasında siyanür içerebilmektedir. Çizelge 1'de çeşitli işlem aşamalarında ve bunların atıklarındaki yaklaşık siyanür derişimleri verilmektedir (Sparrow ve Woodcock, 1988). Tesislerden çıkan siyanürlü atıkların içerdiği siyanür bileşiklerinin cinsleri ve toksik etkilerinin bilinmesi, gerek işletme sırasında, gerekse daha sonra alınması gereken önlemler bakımından oldukça önemlidir. Ülkelere ve eyalet yasalarına göre küçük farklılıklar göstermekle birlikte, altın üretimi yapan gelişmiş ülkelerde, genel olarak siyanürlü atıkların açık arazilere boşaltma standartları 0,5-2,0 mg/litre toplam CN, içme suyu standartları ise 0,2 mg/litre toplam CN seviyesindedir. Ayrıca ILO standartlarına göre havada izin verilen en yüksek HCN derişimi 10 ppm dir. Böylece

tesislerden çıkan siyanürlü atıkların emniyetli bir şekilde depolanmasının veya çevreye boşaltılmasının sözkonusu olduğu durumlarda, bu siyanür bileşiklerinin büyük oranlarda azaltılmasının gereği ortadadır.

Bu yazıda, altın siyanürizasyon işlemi yapılan tesislerde kullanılan ve çeşitli faktörlere bağlı olarak oluşan siyanür türleri, özellikleri, toksik etkileri ve bunların atık barajındaki davranışları açıklanmaya çalışılmıştır. İkinci bir yazıda doğal ve kimyasal arıtma yöntemleri, bunların birbirleri ile karşılaştırılması avantaj ve dezavantajları ile dünyadaki uygulamaları üzerinde durulacaktır.

2. SİYANÜR BİLEŞİKLERİNİN TÜRLERİ

Altını siyanür ile kazanma tesislerinin katı ve sıvı atıklarında çok sayıda kompleks siyanür bileşikleri ile bunların bazı tepkimeler sonunda oluşturduğu türleri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bazılarının toksik olması veya toksik etkiye sahip ürünlere ayrışması, çevre kirliliği ve sağlığı bakımından ilgi uyandırmaktadır. Genel olarak siyanür bileşikleri şu gruplara ayrılmaktadır.

2.1. Serbest Siyanürler

Hidrojen siyanür (HCN) ve siyanür iyonu (CN⁻) şeklindedir. Cevher zenginleştirme tesislerinde NaCN, KCN, Ca(CN) gibi inorganik tuz bileşikleri kullanılarak serbest siyanür elde edilmektedir. Altın ve gümüşün siyanürizasyonunda alkali katyonların etkisi olmayıp, yalnız siyanür derişimi etkilidir. Örneğin, 58 gr siyanür içeriğini 2 mol (98 gr) NaCN, 130 gr KCN sağlarken, Ca(CN)₂ in 1 mol'u (92 gr) sağlamaktadır. Ancak bazı cevherlerde Ca(CN)₂ kullanımı yüzünden borularda tortu oluştuğu ileri sürülmektedir. Bu bileşikler sulu çözeltide ayrışarak aktif bileşen olan siyanür (CN⁻) iyonu vermektedir. CN⁻ iyonu asidik çözeltide H⁺ ile birleşerek, nötral ya da nötrale yakın çözeltide ise hidroliz olarak moleküler HCN vermektedir.

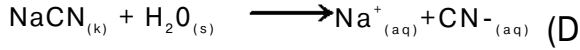
Çizelge 1. Siyanürizasyon İşlemlerindeki Çözelti İçeriği Çözelti ve Atıktaki Siyanür Derişimi (Sparrow ve Woodcock, 1988).

İşlem tipi	Siyanür Prosesi			Proses atığı	
	Çözeltinin sıvı içeriği (% Ağırlık)	Tipik NaCN derişimi (ppm)	Atık Tipi	Çözeltinin sıvı içeriği (% Ağırlık)	Tipik NaCN derişimi (ppm)
Yığın liçi	20	200	Yığın yıkama atığı	10-20	100
Perkolasyon liçi	20	300	Perkolasyon yıkama atığı	10-20	100
Cevherin ya da flotasyon atıklarının karıştırma liçi	60	500	CIP ve CIL atığı	50-70	50-200
Konsantrenin karıştırma liçi	50	800	Kek yıkama atığı	50	20
Flotasyon	60-70	<10	Flotasyon atığı	60-70	5
Siyanür rejenerasyonu	50-100	100	Siyanür rejenerasyon atığı	50-100	10
Siyanür bozundurma	50-100	100	Siyanür bozundurma atığı	50-100	1
Siyanür rejenerasyon ve bozundurma	100	100	Katı atık	0	*

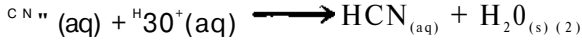
* Bu ürün yüksek oranda ağır metal ferrosiyanürler içerebilir.

madencilik

Sulu çözeltide,



Asidik çözeltide,



Nötralyada nötrale yakın çözeltide,



tepkimelerini vererek serbest siyanürler oluşmaktadır. Çizelge 2'den görüleceği gibi pH değeri 9,36'da çözeltideki HCN ve CN⁻ derişimleri eşit olup % 50'dir. pH değeri 7 nin altındaki ortamlarda (asidik) bütün siyanür, HCN halinde bulunur. pH>10 değerinde CN⁻ iyonu etkindir. Siyanürün cevher içinden altını çözmesi bu pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

Çizelge 2. Değişik pH Değerinde Seyreltik Sulu Çözeltilerdeki CN⁻ ve HCN Oranları (Sparrow ve Woodcock, 1988)

pH	CN	HCN
6	0,04	99,96
7	0,44	99,56
8	4,19	95,81
	30,41	69,59
9,36	50,00	50,00
10	81,38	18,62
11	97,76	2,24
12	99,77	0,23
13	99,98	0,02

Çizelge 3. Bakır Minarellerinin %0,1 lik NaCN Çözeltisi İçindeki Çözünürlüğü (Habashi.1967).

Mineral Adı	Formülü	Çözünen toplam bakır (%)	
		23 °C	45 °C
Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	94,5	100,0
Malahit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	90,2	100,0
Kuprit	Cu ₂ O	85,5	100,0
Krizolit	CuSiO ₃	11,8	15,7
Kalkozin	Cu ₂ S	90,2	100,0
Kalkopirit	CuFeS ₂	5,6	8,2
Bornit	FeS.2Cu ₂ S.CuS	70,0	100,0
Enarjit	3CuSAs ₂ S ₅	65,8	75,1
Tetrahedrit	4Cu ₂ S.Sb ₂ S ₃	21,9	43,7
Metalik Bakır	Cu	90,0	100,0

2.2. Metal Siyanür Kompleksleri

Siyanür, altın ve gümüşü Au (CN)₂⁻ ve Ag (CN)₂⁻ kompleksleri şeklinde çözmekle kalmaz cevher içinde bulunabilecek çinko, nikel, bakır, demir, arsenik ve antimuan gibi metalleri içeren minerallerle de tepkimeye girebilir. Hiçbir cevher bir diğ erinin tamamen aynısı değildir. Bu nedenle herhangi bir cevherin siyanürizasyon sırasında nasıl davranacağını önceden bilmek pratik olarak imkansızdır. Ancak bazı genellemeler yapmak mümkün olabilmektedir.

Siyanür liçi sırasında en sık rastlanan olumsuzluklardan birisi cevher içindeki bakır minerallerinden kaynaklanmaktadır. Cevher içinde %0,1 den daha az bakır içeriği dahil, hem altının çözündürülmesinde hem de çöktürülmesinde etkin rol oynayabilmektedir. Bakır mineralleri siyanür içinde kolaylıkla çözünerek reaktif tüketimini artırdıkları gibi oluşan bakır siyanür kompleksleri dolaylı olarak altının çözünmesine engel olmaktadır. Buna ek olarak, çözeltiliye geçen bakır, altının çinko ile çöktürülme işlemini de etkilemektedir. Siyanür çözeltisi bakır mineralleri üzerine etki edince, bakırın çözünmesi azalan bir hızla, denge hali oluşuncaya kadar devam eder. Çeşitli bakır minerallerinin siyanür çözeltileri içindeki çözünürlükleri Çizelge 3'de verilmektedir. Mineral içerisindeki bakır, çözeltiliye genel olarak NaCu(CN)₂, Na₂Cu(CN)₃, Na₃Cu(CN)₄ kompleksleri halinde geçmektedir. Ancak bazı oksitli bakır minerallerinin çözeltiliye siyanat (OCN⁻), sülfürlü minerallerin ise tiyosiyanat (SCN⁻) olarak geçtikleri bilinmektedir.

madencilik

Altın siyanürizasyonu esnasında cevher içinde bulunan çinko mineralleri de (Çizelge 4) genellikle $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ kompleksi halinde yaklaşık %40'a varan oranlarda çözünebilmektedir. Ayrıca kuvvetli alkali ortam nedeniyle bazı oksit mineralleri de Na^+C^- ve CaZnO_2 (zinkatlar) halinde çözeltiye geçebilmektedir.

Cevher içerisinde bulunan realgar ve ör-

neğin %0,05 NaCN derişimli alkali çözelti içerisinde batırılan bir çelik parçası yılda 0,00008 cm'lik derinlikte bir korozyona uğramaktadır.

Hematit, manyetit, götit, siderit gibi demir mineralleri ile silikatlı demir mineralleri pratik olarak siyanür çözeltilerinden etkilenmezler. Ankerit gibi demir karbonat minerallerinin düşük alkali ortamlarda (pH 10'un altında) bir

Çizelge 4. Çinko Minerallerinin Siyanür Çözeltisi İçindeki Çözünürlüğü (Habashi, 1967).

Minarel Adı	Fomülü	Tenörleri ayarlanmış numuneler, %Zn	Çinko çözünme verimi, %
Sfalerit	ZnS	1,36	18,4
Vilemit	Zn_2SiO_2	1,22	13,1
Hidrozkinkit	$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	1,36	35,1
Kalamin	$\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$	1,19	13,4
Franklin it	$\text{Fe, Mn, Zn} \text{ O. } (\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$	1,19	20,2
Zinkit	ZnO	1,22	35,2
Smitsonit	ZnCO_3	1,22	40,2

piment gibi arsenik mineralleri ile stibnit gibi antimon mineralleri siyanür çözeltisinde kompleks siyanürler oluşturmazlar, ancak ortamın yüksek pH'sı nedeniyle tiyoarsenit ve tiyoantimonit bileşikleri şeklinde çözünürler. Bunlar ise çözelti içindeki oksijen ile reaksiyona girerek arsenit ve antimonit oluştururken oksijen tüketmeleri nedeniyle altının çözünme özelliğini azaltırlar.

Genel olarak siyanür prosesi ile işleme tabi tutulan her cevher, demir mineralleri içermektedir. Buna ilave olarak altın tesislerinde siyanür ile temas halinde olan ekipmanlar çoğu zaman demir ve çelik malzemelerden yapılmaktadır. Ancak siyanürün metalik demir ve çoğu demir minerallerine çok az etkisi vardır. Aksi takdirde siyanürizasyon işleminin tesis çapındaki uygulamalarında büyük güçlükler doğması gerekirdi. Bununla birlikte siyanürler çözünür demir tuzlarıyla ve bazı demir mineralleriyle reaksiyon vererek Fe (II) ve Fe (III) siyanür kompleksleriyle bunların bileşik komplekslerini oluştururlar.

Siyanürizasyon tesislerinde kullanılan çelik aksamın siyanür çözeltisi içindeki çözünmesi ihmal edilebilecek kadar az miktardadır. Ör-

ölçüde çözünerek ferrosiyanürleri oluşturduğu bilinmektedir. Sülfürlü demir mineralleri siyanür çözeltilerde, mineralin cinsine, tane boyutuna ve çözeltinin koşullarına bağlı olarak belirli oranlarda ayrışmaktadır. Siyanürizasyon işleminde en önemli demir minerallerinden pirotit, markasit ve pirit sırasıyla azalan bir şekilde ayrışabilmektedir. Bu minerallerin bileşiminde suda çözünebilir demir bileşikleri bulunduğu durumlarda örneğin, $\text{FeSCv} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterit) içeren demir sülfür mineralleri, siyanürle kolaylıkla reaksiyon verebilir (Hedley ve Tabachnick, 1968).

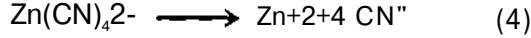
Altın cevherlerinin mineraloji bileşimine bağlı olarak siyanürizasyon işlemi sırasında yukarıda açıklanan çeşitli metal siyanür kompleksleri oluşabilmektedir. Bu kompleksler genellikle kompleks sağlamlıklarına göre sınıflandırılmaktadır.

2.2.1. Zayıf Kompleksler

Bu grup kompleksler çinko ve kadmiyumun oluşturduğu $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_3$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{+2}$ gibi metal siyanür kompleksleridir. Kompleks sabitleri küçük olduğundan bunlar

madencilik

işlem sırasında veya buldukları çevrede kolaylıkla ayrışarak, çözeltiliye serbest siyanür iyonu verirler.



2.2.2 .Orta Kuvvetli Kompleksler

Cu(CN)_2 , Cu(CN)_3 , Cu(CN)_4 , Ni(CN)_2 , Ag(CN)_2 bu tür komplekslerdir. Ayrışmaları ortam pH sı ve kompleks kuvvetine bağlı olarak değişir.



2.2.3. Kuvvetli Kompleksler

Fe(CN)_6^{4-} , Co(CN)_6^{4-} , Au(CN)_2^- , Ag(CN)_2^- bu tür kompleksler çok güç ayrışır. Bu yüzden serbest siyanür iyonu kolaylıkla oluşmaz.

Altın ekstraksiyon tesisleri atıklarında en sık rastlanan Cu, Zn, Ni, Fe metallerinin, siyanür komplekslerinin ayrışma hızları için iki farklı sıcaklık ve pH değerinde deneysel olarak bulunduğu bildirilen araştırma sonuçları Çizelge 5'de gösterilmektedir (Simovic ve Snodgrass, 1989).

Yüksek hız sabitli olan kompleksler en hızlı, düşük hız sabitine sahip olanlar en yavaş olarak ayrışır. Çizelge 5' deki sayısal değerlere göre Zn (CN)₂ kompleksleri en hızlı, Fe (CN)₃ kompleksi en yavaş ayrışan türlerdir.

2.2.4. Suda Çözünmeyen Kompleksler

Cu(CN)_2 , Zn(CN)_2 , Ni(CN)_2 , AgCN , AuCN , $\text{Fe}_2\text{Fe(CN)}_6$, $\text{Cu}_4\text{Fe(CN)}_6$ gibi kompleksler ekstraksiyon işlemleri esnasında çökelerek katı atıklarla birlikte taşınırlar.

Ferri- ferrosiyanür ve ferro - ferrosiyanürler su içinde 5 - 10 ppm toplam siyanür verecek şekilde çözünebilirler. Alkali çözeltilerde ise çözünmeleri daha yüksek olabilir.

2.3. Siyanür Tepkimelerinden Oluşan Diğer Türler

işlem sırasında siyanür, cevherdeki minerallerle tepkime vererek metal siyanürlerden başka bileşikler oluşturabilir. Örneğin siyanürün sülfür mineralleri ile tepkimesinde, sülfür iyon (S^{2-}) ve tiyosülfat (S O_2) iyonu, tiyosiyanat (SCN^-) iyonunu oluştururken, CİP işleminde siyanür katalitik olarak siyanat iyonuna (OCN^-) oksitlenir.

3. SİYANÜR TÜRLERİNİN TOKSİK ETKİLERİ

Siyanürün en toksik şekli moleküler hidrojen siyanür (HCN) dür. Nötral çözeltilerde kolayca HCN'e çevrilen NaCN de yüksek toksiteye sahiptir.

3.1. Serbest Siyanürün Etkisi

Serbest siyanür (HCN ve NaCN, KCN) insan ve diğer memelilerin vücuduna solunum yoluyla, ağızdan alınarak ya da deri üzerinden absorpsiyonla girebilmektedir (Parmeggiani 1983). Yetişkinler için ağızdan alınan serbest siyanür öldürücü dozu 50 ile 200 mg arasındadır.

Çizelge 5. Metal-Siyanür Kompleksleri Ayrışma Hızları (h^{-1}) (Simovic ve Snodgrass, 1989)

Kompleks türü	pH7		pH10,5	
	4°C	20°C	4°C	20 °C
Zn (CN) ₂₋₄	0,023	0,049	0,001	0,0022
Cu (CN) ₂₋₃	0,0018	0,0055	0,000071	0,00022
Ni (CN) ₂₋₄	0,00042	0,00097	0,000051	0,00012
Fe(CN) ₃₋	0,000031	0,00009	0,000003	0,0000097

madencilik

olmaktadır (1-3 mg/kg vücut ağırlığı). Buna göre 80 kg ağırlığında bir kişinin öldürücü dozda siyanür alması için; işletmelerde siyanür içi için kullanılan ortalama 200 mg/lt NaCN derişimli çözeltilerden 0,4 - 1,2 litre, artık olarak çıkan 2 mg/lt derişimli çözeltiden ise 40 - 120 litre içmesi gerekecektir.

Solunum yolu ile HCN'in alınması durumunda, 100 - 300 mg/litrelik derişimlerde 10 ile 60 dakika içinde ölüm olayı gerçekleşmektedir. Karıştırma tankları üzerinde oluşun birkaç ppm lik derişimler sadece bir baş ağrısı oluşturmaktadır.

HCN'in deri üzerinden absorpsiyon yolu ile alınmasında organizmanın % 50'si için ölümcül doz, yaklaşık olarak 100 mg/kg vücut ağırlığıdır.

Çizelge 6'da alkali siyanürlerin, tıp literatürlerinden düzenlenen, değişik canlılar için minimum öldürücü dozları verilmektedir (Degussa, 1991).

Genel olarak 0,10 mg/lt den daha büyük miktardaki serbest siyanür derişimleri, gerek tat-

lı gerekse deniz sularındaki hassas balık türlerini etkileyip öldürebilmektedir. Gerçek toksik seviye türlerin yaş, büyüklükleri yanında suyun pH, sıcaklık, oksijen derişimi, sertlik ve tuzluluk derecesi gibi özelliklerine bağlıdır.

3.2. Kompleks Siyanürlerinin Etkisi

Genel olarak kompleks siyanürlerin, serbest siyanürlerden daha az toksik etkiye sahip olduğu kabul edilmektedir. Bu durum metal - siyanür komplekslerinin sağlamlığına bağlıdır. Sulu çözeltide kolaylıkla ayrışarak serbest siyanür veren zayıf kompleksler.yüksek toksik özelliktedir. Orta kuvvetli kompleksler sulu çözeltide zayıf komplekslere göre daha zor ayrışmakla beraber, ayrışma hızları çevrenin pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Ortamın pH değerinin düşük olduğu koşullarda , metal - siyanür kompleksleri, CN~ iyonu vererek bozunabilir. Böylece çözeltilinin toksik etkisi artmış olur. Sulu çözeltide kolayca ayrışmayan kuvvetli kompleksler düşük toksiteye sahiptirler. Ancak bazı araştırmacılar kuvvetli komplekslerin toksik etkiye sahip olmadığını kabul etmektedirler (Hutttveark., 1982).

Çizelge 6. Bazı Canlılar için Alkali Siyanürlerin En Düşük Öldürücü Dozu (Degussa, 1991).

Madde	Canlı türü	Verilme şekli	En düşük öldürücü doz mg/kg
NaCN	Kurbağa	Deri altına	60-65
NaCN	Fare	Deri altına	10
NaCN	Sıçan	Deri altına	2,2
NaCN	Köpek	Damar içine	2,8-29,0
KCN	Kurbağa	Deri altına	149
KCN	Fare	Karın zarına	3-10
KCN	Fare	Damar içine	2,5
KCN	Sıçan	Ağızdan	10-15
KCN	Sıçan	Deri altına	17
KCN	Sıçan	Damar içine	2,5
KCN	Köpek	Ağızdan	1,6-5,3
KCN	Güvercin	Kas içine	4
KCN	Güvercin	Damar içine	4
KCN	Yetişkin insan	Ağızdan	150-250 mg
NaCN	Yetişkin insan	Ağızdan	~ 120 mg
HCN	Yetişkin insan	Ağızdan	~ 1 mg/kg

madencilik

Bununla beraber, toksik olmayan demir siyanür komplekslerinin güneş ışığı (U.V) ile foto bozunmaya uğrayarak serbest siyanür verebileceği ve böylece çözeltinin CN⁻ iyonu derişimini arttırabileceği ileri sürülmektedir. Bazı araştırmacılar bu şekilde yaklaşık 2 ppm ferrosiyanürün, güneş ışığının etkisiyle ayrışarak balıkları öldürmeye yeterli olacak kadar serbest siyanür derişimi oluşturduklarını iddia etmektedirler (Burdick ve Lipschuetz, 1948). Altın madenciliğinde genellikle kulandan atık barajlarında toplanan bulamaç halindeki ve derin atık çözeltileri içine güneş ışığının nüfuz etmesi sınırlıdır. Bu yüzden demir komplekslerinin ayrışması oldukça düşük seviyelerde kalacak, yüzeye yakın kısımlarda fotoliz yoluyla oluşacak serbest siyanürler ise buharlaşarak atmosfere dağılacaktır.

3.3. Diğer Türlerin Etkisi

Altın ekstraksiyon işlemi sırasında, daha önce belirtildiği gibi, siyanürün bazı minerallerle tepkimesinden oluşan tiyosiyanat (SCN⁻) ve siyanat (OCN⁻) iyonlarının her ikisi de toksik olarak kabul edilmemektedir. Bu nedenle siyanür iyonu, arıtma tesislerinde siyanat şekline dönüştürülerek siyanürün toksik etkisi giderilmektedir.

4. SONUÇ

Altın ekstraksiyon tesislerinde değerlendirilen cevherlerin mineralojik ve kimyasal bileşimine bağlı olarak, altın ve gümüş siyanür ile birlikte Zn, Cu, Ni, Fe, Co, Cd gibi ağır metallerin siyanür kompleksleri de oluşabilmektedir. Bu komplekslerin oluşumu ve çözeltideki derişimleri, siyanürizasyon işleminde teknolojik, atık çözeltilerinde ise çevresel olumsuzluklara neden olabilmektedir. Bu yüzden cevherin mineral içeriğine bağlı olarak oluşacak metal siyanürlerin kararlılığının, toksik etkilerinin ve atık barajındaki davranışlarının önceden bilinmesi alınacak önlemler açısından gerekli olmaktadır.

Şekil 1'de atık barajındaki siyanürün davranışı toplu olarak gösterilmektedir (Chatwin, 1989; Zaidi, 1989). Atık barajındaki serbest ve kompleks metal siyanür bileşiklerinin doğal bozunması, baraj üstü atmosferi, çözelti ve bulamaç halinde maddeler içeren baraj içi ve katı atıkların bulunduğu dip kısımda oluşmaktadır. Barajın yüzeye yakın kısımlarında serbest siyanürlerin hidrolizi sonucu oluşabilen HCN, gaz halinde atmosfere geçebilir. Bu kısımdaki HCN, ya atmosfer içinde dağılarak havadaki normal derişimine ulaşır ya da yağmur, sis gibi doğal olaylarla aşırı seyrelmiş halde yüzey suları ve toprak içine geçer. Hidroliz ve biyolojik oksidasyona tabi olan HCN/CN⁻ bozunarak toksik özelliğini kaybeder. Katı atık içinde bulan siyanür, anaerobik biyolojik aktiviteden etkilenen bir seri hidroliz, biyolojik oksidasyon tepkimeleri sonunda CH₄, NH₃, HSCN, H₂S, CO_a gibi bileşiklere dönüşmektedir. Barajlar ayrıca kil/jeomembran gibi geçirimsiz tabakalar ile çevrilmiş olduğundan siyanürün yeraltı sularına karışması olasılığı ortadan kaldırılmış olmaktadır. Baraj kısmında koşullara bağlı olarak ayrışma, kompleksleşme, indirgenme-yükseltgenme, biyolojik oksidasyon, nitrifikasyon, hidroliz tepkimeleri ile çökeltme, sorpsiyon-desorpsiyon, kondenzasyon gibi fiziksel olaylar olmaktadır. Ortamdaki Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonları ile oluşan Fe(CN)₃⁻ ve Fe(CN)₄⁻ kompleksleri indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri ile birbirlerine dönüşürken, bir kısmı güneş ışığının ultraviyole ışınları etkisiyle tersinir bir şekilde serbest siyanür verebilmektedir. Ferri-ferro siyanür komplekslerinin teşkili ile Prusya mavisi renk oluşmaktadır. Ayrıca hidroliz ve oksidasyon tepkimeleri sonucunda NH₃ ve HCO₃⁻ türleri de ortaya çıkmaktadır. Serbest siyanürün diğer metal iyonları ile oluşturduğu metal-siyanür kompleksleri biyolojik oksidasyona tabi olarak bozunurlar. Bunun yanında ağır metal iyonlaft hidroksitleri, metal organik/inorganik kompleksleri oluşturabildikleri gibi metal kolloidleri halinde ortamda asılı maddeler üzerinde sorpsiyon/desorpsiyon dengesine varırlar. Ortamdaki dağılmış materyal çökerek se-

madencilik

dimanlari meydana getirirler, sedimanlar tekrar çözültü içine dağılırlar. Baraj ortamındaki ve barajı çevreleyen toprak ve kil tabakalarının doğal olarak, siyanür bozundurma ve- azaltma kapasitelerine sahip olduğu ayrıca toprak ve bazı kil mineralleri içerisindeki organik karbonlu maddelerin 1 gr karbon içeriğinin yaklaşık 0,5 mg siyanürü adsorplayabildiği deneysel olarak saptanmıştır (Chatwin, 1989). Atık barajları için uygun yer ve/veya barajı çevreleyen geçirimsiz ortamın seçiminde bu faktörlerin gözönüne alınmasıyla çevresel zararların en az seviyeye indirilmesi mümkündür.

Sonuç olarak, atık barajı içinde, üstünde ve etrafındaki ortamlarda serbest, kompleks siyanürler ile ağır metal iyonları ortam koşullarına bağlı olarak çok çeşitli tepkimeler vererek kimyasal ve fiziksel dönüşümlere uğramaktadır. Özellikle hidroliz, biyolojik oksidasyon ve nitrifikasyon yoluyla serbest ve kompleks siyanürler bozularak CH₄, NH₃, CO , NO" türlerini verirken, ağır metal iyonları hidroksitler şeklinde ya da katı tanecikler üzerine çökerek sediman da toplanmaktadır. Böylece doğal bozunma yoluyla belirli süreler içinde yukarıda belirtilen tepkimeler sonucunda serbest ve kompleks siyanür derişimi azalmış olmaktadır. İklim koşullarına bağlı olarak, altın ekstraksiyonu amacıyla uygulanan yığın liçi ya da diğer siyanür liç yöntemlerinin atıkları baraj, havuz ya da toprak içinde doğal yöntemlerle bozularak siyanür içerikleri düşük seviyelere inebilmektedir. Örneğin 100 ppm NaCN derişimli atık çözültüsünün bir kaç ay ile birkaç yıllık bir süre sonunda 1 ppm seviyesine düşebildiği çeşitli uygulamalardan bilinmektedir. Bu süre ve değerler çevresel sınırlamalar nedeniyle kabul edilmez nitelikte ve/veya açık arazilere ani boşaltma sözkonusu ise, kimyasal kökenli arıtma yöntemleri uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- BURDICK.E.G. ve LIPSCHUETZ, M., 1948; "Toxicity of Ferro-Ferri Cyanide Solutions to Fish" Trans. Am. Fisheries Soc, 78, ss 192-202.
- CHATWIN.T.D., 1989; "Cyanide Attenuation / Degradation in Soil", Final Report, Resource Recovery and Conservation Company, Salt Lake City, USA.
- DEGUSSA-, 1991; NaCN, KCN Bülteni, Ch 642-0-3-1290 Vol., S. 28, Degussa AG, Germany.
- HABASHI.F., 1967; State of Montana, Bureau of Mines and Geology, Bulletin 59, S.23, USA.
- HEDLEY.N. ve TABACHNICK.H., 1968; "Chemistry of Cyanidation" American Cyanamid Comp., Tech.Bull., 23, ss. 28-31, N.J., USA.
- HUITATT, J.L., KERRIGAN.J.E. ve OLSON.F.A., 1982; "Cyanide from Mineral Processing", Proceedings of a Workshop, Utah Mining and Mineral Resources Research Inst, ss 148, Salt Lake City, USA.
- PARMEGGIENI.L., (Edi,), 1983; "Encyclopedia of Occupational Health and Safety", 3 Ed., Vol.1, A-K, ss 574-577, International Labour Office, Geneva,
- SIMOVIC.L. *e SNODGRASS.W.J., 1989; "Tailings Pond Design for Cyanide Control at Gold Mills Using Natural Degradation", Proceedings of Gold Mining Effluent Treatment Seminar, s 61, Canada.
- SPARROW.GJ. ve WOODCOCK.J.T., 1988; "Cyanide Concentration, Degradation, and Destruction in Mineral Processing Plants and Effluents", Division of Mineral Products, CSIRO, MPC/M-035, Australia.
- ZAIDI.S.A., 1989; "Removal of Metals From Tailings Pond Overflow", Proceedings of Gold Mining Effluent Treatment Seminar, ss.300-315., Canada.