



Derleme / Review

TİYOSÜLFAT İLE ALTIN VE GÜMÜŞ LİÇİNİN TEMELLERİ – BÖLÜM I

FUNDAMENTALS OF THIOSULPHATE LEACHING OF GOLD AND SILVER – PART I

Fırat Ahlatcı^{a,*}, Ersin Y. Yazıcı^{a,**} Oktay Celep^{a,***} Hacı Deveci^{a,****}

^a Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Maden Müh. Böl., Karadeniz Teknik Üniversitesi, TRABZON

Geliş Tarihi / Received : 23 Mayıs / May 2017
Kabul Tarihi / Accepted : 21 Haziran / June 2017

Anahtar Sözcükler:

Altın/gümüş,
Liç,
Tiyosülfat,
Siyanür,
Hidrometalurji.

ÖZ

Günümüzde, cevherlerden altın üretiminde en yaygın (>%90) olarak tercih edilen yöntem siyanür liçidir. Siyanür liçi, 19. yüzyılın sonlarından itibaren endüstriyel olarak kullanılmaktadır ve liç kimyası iyi bilinmektedir. Bununla beraber özellikle son yıllarda, siyanürün yüksek derecede toksik özelliğe sahip olmasına bağlı olarak artan çevresel kaygılar nedeniyle, kullanımına dair kısıtlamalar getirilmiştir. Avrupa Birliği 2010 yılında siyanürün tamamen yasaklanmasını değerlendirmiş ancak; altın kazanımında teknik ve ekonomik açıdan siyanür liçi ile yarışabilen bir teknoloji mevcut olmadığı için genel bir yasak getirmemiştir. Siyanüre alternatif reaktifler arasında tiyosülfat, düşük toksik özelliği ve yüksek liç kinetiği gibi özellikleri ile ön plana çıkmıştır. Tiyosülfat liçi, siyanür ile etkin olarak kazanılamayan bazı refrakter tip cevherlerde de yüksek verimler sağlamaktadır. Tiyosülfat liçinin ilk endüstriyel uygulaması 2015 yılında Barrick Gold firması tarafından uygulamaya geçirilmiştir. Bu çalışmada, amonyaklı tiyosülfat liçinin tarihsel gelişimi, siyanür liçi ile teknik/çevresel açıdan karşılaştırılması, liç mekanizması ve liç işlemini etkileyen temel parametreler irdelenmiştir. Ayrıca, alternatif tiyosülfat liçi sistemleri de değerlendirilmiştir.

ABSTRACT

Today, the most common (>%90) method preferred for production of gold from ores is cyanide leaching. Cyanide leaching with its well-known chemistry has been used industrially since the late 19th century. Restrictions have come into force particularly in recent years due to ever increasing environmental concerns for high toxicity of cyanide. European Union has once considered a general ban on the use of cyanide; however, they could not apply such a ban due to the lack of an alternative that can economically and technically compete with cyanide. Thiosulphate has received particular attention among reagents alternative to cyanide with its attributes such as low toxicity and high leaching kinetics. Thiosulphate leaching could also provide high recoveries in some refractory ores where cyanide leaching fails. The first commercial application of thiosulphate leaching has been implemented by Barrick Gold Co. in 2015. In this study, historical development of ammoniacal thiosulphate leaching, its technical and environmental merits, leach mechanism and parameters affecting leaching were discussed. Alternative thiosulphate leaching systems were also evaluated.

Keywords:

Gold/silver,
Leaching,
Thiosulphate,
Cyanide,
Hydrometallurgy.

* Sorumlu yazar: firatahlatci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-4751-4725>

** eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

*** ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

**** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

GİRİŞ

Cevherlerden altın kazanımı için uygun yöntem(ler)in belirlenmesinde cevherin mineralojik özellikleri önemli rol oynamaktadır (Ahlatcı, 2016; Anderson, 2016; Celep vd., 2008; Faraz vd., 2014; Güneş ve Akçil, 1997). İri boyutlu altın içeren ve fiziksel yöntemler (sallantılı masa, santrifüjlü gravite ayırma vb.) ile zenginleştirilebilecek altın rezervleri tükenmiştir. Bu nedenle günümüzde, kimyasal süreçleri temel alan proseslerin kullanılması teknik açıdan zorunlu hale gelmiştir (Aylmore, 2016; Celep, 2015; Habashi, 1999; Güneş ve Akçil, 1997; Marsden ve House, 2006).

Dünyada altın üretiminde kullanılan en yaygın (>%90) yöntem siyanür liçidir. Yüzyıldan uzun bir süredir endüstriyel olarak cevherlerden altın/gümüş kazanımında başarıyla uygulanmakta ve liç kimyası iyi bilinmektedir (Abbruzzese vd., 1995; Habashi, 1999; Akçil, 2014; Marsden ve House, 2006; Akçil vd., 2007; Xu vd. 2015). Yüklü liç çözeltilerinden altının kazanımından sonra açığa çıkan atıklardan siyanürün uzaklaştırılması için çeşitli bozundurma veya siyanür geri kazanım yöntemleri kullanılmaktadır (Botz vd., 2005; Yazıcı, 2005; Aylmore, 2016). Siyanürün (CN_{WAD}) atık barajına deşarj limiti <10 mg/L'dir (Resmi Gazete, 2015).

Atık çözeltilerin rehabilitasyonuna yönelik olarak etkinliği kanıtlanmış INCO SO₂/Hava gibi prosesler kullanılmaktadır (Botz vd., 2005). Ancak, son yıllarda siyanürün yüksek toksik özelliğine bağlı olarak çevresel kaygıların artması ile birlikte siyanür kullanımına dair kısıtlamalar ve yasaklar getirilmiştir (Rodriguez ve Macias, 2009; E&MJ, 2012; Avrupa Birliği, 2013; DST, 2014; Euromines, 2015). Avrupa Birliği 2010 yılında siyanürün tüm AB üyesi ülkelerde yasaklanmasını gündemine taşımış; ancak, altın kazanımında teknik ve ekonomik açıdan siyanüre alternatif bir reaktifin bulunmamasından dolayı konuyu askıya almıştır (Avrupa Birliği, 2013).

Siyanürün çevresel, teknik ve ekonomik zorlukları göz önüne alınarak alternatif reaktif sistemleri üzerine uzun yıllardır Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir (Çizelge 1). Bu çalışmaların büyük çoğunluğu tiyosülfat, tiyoüre, halitler (Cl₂/Cl⁻, Br₂/Br⁻, I₂/I⁻) ve son yıllarda da amino asitlere yöneliktir (Aylmore, 2005; Oraby ve Eksteen, 2015a). Buna karşın siyanüre alternatif reaktifler arasında tiyosülfat çevresel ve teknik üstünlükleri nedeniyle ön plana çıkmıştır (Marsden ve House, 2006; Senanayake, 2004b; Baş vd., 2011; Gos ve Rubo, 2016).

1. TIYOSÜLFAT LIÇI

1.1. Tarihsel Süreç

Tiyosülfat liçi yüzyıldan fazla bir zamandır bilinen bir prostestir. İlk uygulaması "Von Patera Prosesi" olarak bilinen klorlayıcı kavurma işlemi sonrası gümüşün tiyosülfat liçi uygulamasıdır (Molleman ve Dreisinger, 2002). Altın cevherlerinin tiyosülfat liçine yönelik Ar-Ge çalışmaları 1970'li yıllardan itibaren artarak devam etmiştir (Zipperian vd., 1988; Zhang ve Senanayake, 2016). Berezowsky ve Sefton (1979) sülfürlü konsantrelerden ve basınç oksidasyonu atıklarından altının Cu(II)-amonyak-tiyosülfat liç sistemi ile kazanımını araştırmışlardır. Kerley (1981, 1983)'in patentini temel alarak Meksika'da bir altın cevherine amonyum tiyosülfat liçi uygulayan bir tesis kurulmuş; ancak, tesis bazı teknik nedenlerden dolayı kapanmıştır (Perez ve Galaviz, 1987; Aylmore ve Muir, 2001; Zhang ve Senanayake, 2016). Yine 1980'li yıllarda Güney Afrika'da (Witwatersrand) tiyosülfat ile yerinde liç prosesi test edilmiş; ancak, ticari boyutta uygulamaya geçilememiştir (Marsden ve House, 2006). 1992 yılında Newmont Gold, amonyum tiyosülfat ile refrakter (preg-robbing tipte) altın cevherine pilot çapta yığın ve kolon liçi uygulayarak altın kazanımı gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalar kapsamında yüklü tiyosülfat çözeltisinden altın kazanımı için bakır ve çinko sementasyonu uygulanmıştır (Wan vd., 1994).

Barrick Gold firmasının ürettiği yüksek refrakter özellikte (karbonlu madde içeren ve altının sülfürlü yapılar içerisinde kapanım halinde bulunduğu) altın cevheri üzerinde Lakefield Research ekibi tarafından 1996 ve 1997 yılları arasında hem laboratuvar hem de pilot çapta tiyosülfat liçi+iyon değişimi (RIP) (pulp içinde reçine) prosesi çalışılmıştır (Fleming vd., 2003). 1998 yılında ise Placer Dome firması tarafından pilot çapta amonyum tiyosülfat liçi test edilmiştir. Liç sonrasında altın, amonyum sülfür ile çöktürülerek kazanılmıştır (West-Sells ve Hackl, 2005).

Tiyosülfat liçine yönelik Ar-Ge çalışmalarına 1995 yılında başlayan Barrick Gold firması 2010-2013 yılları arasında kalsiyum tiyosülfat liçinin pilot çapta uygulamasını gerçekleştirmiştir (Marchbank vd., 1996; Barrick Gold 2010; Braul, 2013; Aylmore, 2016). İlk külçe dökümü 2014 yılında yapan Barrick Gold, 2015 yılında Dünya'daki ilk ticari/endüstriyel tiyosülfat liçi prosesini adsorplayıcı karbon içeren refrakter cevherler için hayata geçirmiştir (Barrick Gold, 2013, 2014, 2015).

Çizelge 1. Siyanüre alternatif olarak çalışılmış reaktif sistemleri (Hilson ve Monhemius, 2006; Hedjazi ve Monhemius, 2016; Aylmore, 2005, 2016; Barrick Gold, 2015; Senanayake, 2004a, b; Syed, 2012; Oraby ve Eksteen, 2015 a, b).

Reaktif Türü	Konsantrasyon Aralığı	pH aralığı	Kimyasal Esasları	Araştırma Seviyesi	Ticarileşme Durumu
Amonyak	Yüksek	8 – 10	Basit	Düşük	Pilot ölçekte, +100°C
Amonyak/siyanür	Düşük	9 – 11	Basit	Yaygın	Au-Cu cevherlerine uygulanıyor (Ticari)
Amonyum tiyosülfat	Yüksek	8,5 – 9,5	Karmaşık	Yaygın	Yarı-ticari
Kalsiyum tiyosülfat	Orta	9 – 11	Nispeten karmaşık	Yaygın	Ticari
Pulp CN-elektroliz	Düşük	9 – 11	Basit	Geçmişte	Sınırlı, geçmişte çalışıldı
Sodyum sülfür	Yüksek	8 – 10	Basit	Düşük	Jeolojik ilgi düzeyinde
Alfa-hidroksinitriller	Orta	7 – 8	Nispeten basit	Oldukça düşük	Yok
Malononitril	Orta	8 – 9	Nispeten karmaşık	Düşük	Yok
Alkali siyanofom	-	9?	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Kalsiyum siyanür	-	9?	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Alkali polisülfid	Yüksek	8 – 9	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Hipoklorit/klorür	Yüksek klorür	6 – 6,5	İyi biliniyor	Yaygın	Geçmiş ve modern zamanlarda uygulandı
Bromsiyanür	Yüksek	6 – 7	Bilinmiyor	Geçmişte	Geçmişte uygulandı
İyodin	Yüksek	3 – 10	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Bisülfat/sülfür dioksit	Yüksek	4 – 5	Nispeten basit	Düşük	Yok
Bakteri	Yüksek	7 – 10	Nispeten karmaşık	Düşük, gelişmekte	Yok
Doğal organik asitler	Yüksek	5 – 6	Nispeten karmaşık	Düşük	Yok
DMSO, DMF	-	7	Bilinmiyor	Çok düşük	Yok
Brom/Bromür	Yüksek	1 – 3	İyi biliniyor	Düşük	Geçmişte uygulandı
Tiyoüre	Yüksek	1 – 2	İyi biliniyor	Oldukça yaygın	Bazı konsantrelerde uygulandı
Tiyosiyanat	Düşük	1 – 3	İyi biliniyor	Düşük	Yok
Kral suyu	Yüksek	<1	İyi biliniyor	Düşük	Analitik ve rafinasyon amaçlı
Asidik ferrik klorür	Yüksek	<1	İyi biliniyor	Düşük	Elektrolitik Cu çamurları
Etilen tiyoüre	Yüksek	1 – 2	Bilinmiyor	Çok düşük	Yok
Haber prosesi	-	?	Patentli	Tek kuruma ait	Yok
“Bio-D Leachant”	-	?	Patentli	Tek kuruma ait	Yok
Klorlayıcı kavurma	Yüksek	6 – 7	Basit	Geçmişte uygulandı	Geçmişte uygulandı

Tiyosülfat liçinin 19. yüzyılın sonlarından itibaren başlayarak günümüze kadar süren tarihsel gelişimi Çizelge 2’de özetlenmiştir. Tiyosülfat liçi ve çözelti saflaştırma/metal kazanımı aşamalarında farklı sistemlerin/tekniklerin kullanıldığı prosesler, özellikle siyanür liçinde düşük performans gösteren refrakter cevherler üzerinde test edilmiştir (Çizelge 2).

1.2. Tiyosülfat ve Siyanür Liçinin Karşılaştırılması

Siyanür ve tiyosülfat liçinin karşılaştırmalı özellikleri Çizelge 3’te sunulmuştur. Tiyosülfatın ($S_2O_3^{2-}$) siyanüre kıyasla en önemli avantajlarından biri çevreye olumsuz etkisinin sınırlı olmasıdır. Tiyosülfat, siyanür ve arsenik zehirlenmesi için antidot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca amonyum tiyosülfat, sülfür içeriği düşük topraklar için gübre

Çizelge 2. Tiyosülfat liçinin tarihsel gelişimi

Yıl	Uygulama	Kaynaklar
1858	Tiyosülfat liçinin ilk uygulaması "Von Patera Prosesi" (klorlayıcı kavurma sonrası gümüşün sodyum tiyosülfat liçi)	Molleman ve Dreisinger, 2002
1980'ler	Altının tiyosülfat liçi için Kerley (1981, 1983) patentini temel alan bir tesis Meksika'da kurulmuş ancak başarısız olmuştur	Zhang ve Senanayake, 2016
1980'ler	Güney Afrika'da (Witwatersrand) bir yeraltı madeninde tiyosülfat ile yerinde liç prosesi uygulanmış ancak ticari ölçüğe geçememiştir.	Marsden ve House, 2006
1992	Newmont Gold amonyum tiyosülfat ile pilot çapta yığın liçi uygulaması	Wan vd., 1994
1995	Barrick Gold amonyum tiyosülfat liçi çalışmalarına başladı	Marchbank vd., 1996
1996-1997	SGS Lakefield Research tarafından tiyosülfat liçi+RIP prosesi laboratuvar/pilot çapta test edildi (Barrick Gold Şirketinin Goldstrike (Nevada) cevheri için)	Fleming vd., 2003
1998	Pilot çapta amonyaklı tiyosülfat liçi uygulaması (Placer Dome*)	West-Sells ve Hackl, 2005; King, 2001
2010-2013	Pilot çapta kalsiyum tiyosülfat liçi uygulaması (Barrick Gold)	Barrick Gold, 2010
2014	Barrick Gold tiyosülfat liçi uygulamasının ilk külçe dökümü	Barrick Gold, 2013, 2014
2015	Tiyosülfat liçinin ilk ticari/endüstriyel uygulaması Barrick Gold tarafından başlatıldı	Barrick Gold, 2015

*2006'dan itibaren Barrick Gold bünyesindedir.

amacıyla kullanılabilir (Alymore ve Muir, 2001). Siyanüre göre 452-625 kat daha düşük toksik etkiye sahip olan tiyosülfat, Avustralya İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Komisyonu (National Occupational Health ve Safety Commission) ve ABD tarafından zararsız kabul edilmekte ve Avrupa standartlarına göre de tehlikeli madde sınıfında değerlendirilmemektedir (Xia, 2008).

Tiyosülfat, siyanüre göre daha yüksek liç kinetiğine sahiptir. Tipik liç süresi siyanür için 24-48 saat iken tiyosülfat için 6-12 saattir. Reaktif birim fiyatı (amonyum tiyosülfat: 300-400 US\$/t) siyanüre (2500-3000 US\$/t) göre daha düşüktür (Alymore, 2016). Ayrıca, siyanür liçi ile altın/gümüş kazanımında zorlukların yaşandığı bakır ve/veya adsorplayıcı inorganik/organik karbon içeren (preg-robbing) bazı refrakter cevherler için daha uygundur (Çizelge 3) (Alymore ve Muir, 2001; Xia, 2008). Çoğu sülfürlü ve oksitli bakır minerallerinin siyanür ortamında çözünürlüğü yüksek olduğu için, hem siyanür tüketimi artmakta hem de altın kazanımı olumsuz etkilenmektedir. Bakır içeriği %0,5'ten yüksek cevherlerden altın kazanımında klasik siyanür liçi uygulanması ekonomik değildir (Muir vd., 1991). Siyanür liçinde çözünerek siyanür/oksijen sarfiyatını artıran ve altın kazanımını olumsuz etkileyen başta bakır olmak üzere çinko,

nikel, arsenik ve antimon minerallerinin tiyosülfat liçindeki çözünürlükleri çok düşüktür. Benzer şekilde, altın cevherlerinde yaygın olarak bulunan demir oksit, silika, silikat, karbonat ve diğer gang minerallerinin de çözünürlüğü oldukça sınırlıdır (Molleman, 1998; Alymore ve Muir, 2001; Rath vd., 2003). Bakırlı altın cevherlerinin tiyosülfat liçinde kısmen düşük oranda çözünen bakır, liç işleminde katalizör görevi görmektedir (Senanayake, 2012; Baş vd., 2015). Bakır mineralleri içeren cevherlerden tiyosülfat liçi ile yüksek altın/gümüş kazanımları elde edilebilmektedir (Alymore ve Muir, 2001; Zipperian vd., 1988; Baş vd., 2015).

Preg-robbing cevherler, dünyanın birçok bölgesinde (Güney Afrika, Avustralya, Amerika ve Asya) bulunmaktadır. Bu tür cevherlerin siyanür liçinde karşılaşılan temel problem, altın-siyanür kompleksinin ($Au(CN)_2^-$) aktif karbon adsorpsiyonuna benzer şekilde karbonlu malzemelere adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkan altın kayıplarıdır. Cevherin içerdiği karbonlu yapıların özelliği ve miktarına göre altın kayıpları %20-90 arasında değişmektedir (Miller vd., 2005; Marsden ve House, 2006; Celep, 2015). Bununla beraber, sadece karbonlu maddeler değil, aynı zamanda cevherde bulunan bazı sülfürlü mineraller (kalkopirit, pirit gibi), kil ve silikatlar da altını adsorplayarak

Çizelge 3. Siyanür ve tiyosülfat liçinin karşılaştırılması (Fleming vd., 2001; Hilson ve Monhemius, 2006; Fleming, 2008; Choi vd., 2013; Breuer, 2015; Zhang ve Senanayake, 2016; Aylmore, 2016)

	TİYOSÜLFAT LIÇİ	SİYANÜR LIÇİ
AVANTAJLAR	<ul style="list-style-type: none"> + Toksik etkisi düşük (siyanüre göre 452-625 kat daha az), çevresel açıdan daha uygun + Siyanüre göre yüksek liç kinetiği + Siyanüre göre 5-10 kat daha ucuz + Bakırlı cevherler için uygun (<i>bakır liç işleminde katalitik etkiye sahip</i>) + Karbonlu (preg-robbing) cevherler için uygun (<i>altın-tiyosülfatın karbonlara adsorpsiyonu düşük</i>) + Düşük tenörlü cevherler için yerinde liç uygulanması durumunda çevresel açıdan uygun + İlave atık çözelti arıtma tesisine gerek yok + Atık liç çözeltisi amonyum tiyosülfat içerdiği için gübre olarak tarım işlerinde kullanılabilir 	<ul style="list-style-type: none"> + Yüzyıldan uzun süredir endüstriyel olarak uygulanan bir yöntem + Liç kimyası basit ve iyi biliniyor + Liçe gerekli reaktif tüketimi tiyosülfata göre 10 kat kadar daha düşük + Serbest altın cevherlerinde doğrudan uygulandığında yüksek liç performansı + Yüklü liç çözeltilerinden altın ve gümüş kazanımı nispeten kolay ve endüstriyel yöntemler mevcut/uygulanıyor + Atık çözeltilerin rehabilitasyonu için etkin endüstriyel prosesler mevcut
DEZAVANTAJLAR	<ul style="list-style-type: none"> - Tiyosülfatın kararlılığının düşük olmasından ve kolayca bozunmasından dolayı tüketimi yüksek - Liç kimyası karmaşık - Tiyosülfat çözeltileri siyanüre göre daha korozif - Çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşaması karmaşık ve zor bir süreç. Henüz etkin bir endüstriyel yöntem mevcut değil. - Liç devresine tekrar beslenen çözeltilerde kalan amonyak altın liçini olumsuz etkiliyor - Reaktif geri kazanımı gerekli 	<ul style="list-style-type: none"> - Toksik etkisi yüksek - Liç kinetiği tiyosülfat liçine göre yavaş - Yüksek bakır ve/veya organik/inorganik karbon içeren cevherler için uygun değil - Atık çözeltiler için depolama ve arıtma tesisi gerekli. Bu da işletme ve yatırım maliyetini artırıyor (<i>Siyanürün yüksek toksik etkisinden dolayı atık barajına siyanürlü atıkların deşarj limiti CN_{WAD} için 10 mg/L altında olması</i>) - Çevresel hassasiyetler nedeniyle oluşan kamuoyu baskısı - Yürürlüğe giren daha sıkı yasal düzenlemeler

“preg-robbing” özellik gösterebilmektedir (Rees ve Deventer, 2000; Goodall vd. 2005; Miller vd., 2005; Celep vd., 2010; Baş vd., 2012).

Karbon içeren cevherlerin liçinde, altın kayıplarını azaltmak için liç içinde karbon (Carbon-in-Leach, CIL) prosesi veya kimyasal bir ön işlem uygulanabilir (Miller vd., 2005; Dunne vd., 2012). Ancak, adsorplayıcı özelliği yüksek cevherlerde (strong preg-robbing ores) doğrudan CIL yöntemi etkili olmadığı için siyanür liçi öncesi reaktif karbonların fiziksel yöntemlerle veya farklı tekniklerle (kavurma gibi) uzaklaştırılması gerekmektedir (Marsden ve House, 2006). Bu tür cevherler için doğrudan tiyosülfat liçi en uygun yöntemlerden biridir. Çünkü altın-tiyosülfat komplekslerinin karbonlu yapılara adsorpsiyon eğilimi altın-siyanür komplekslerine kıyasla çok düşüktür (Aylmore ve Muir, 2001; Grosse vd., 2003; Zhang ve Senanayake, 2016).

Çevresel ve teknik avantajlarına karşın tiyosülfat liçi, bazı dezavantajlara sahiptir. Bunların başında, liç sonrasında çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında karşılaşılan teknik ve ekonomik zorluklar gelmektedir (Çizelge 3) (Arima vd., 2004; Zhang ve Dreisinger, 2004; Navarro vd., 2007; Xia, 2008; Bas, 2015; Ahlatcı vd.,

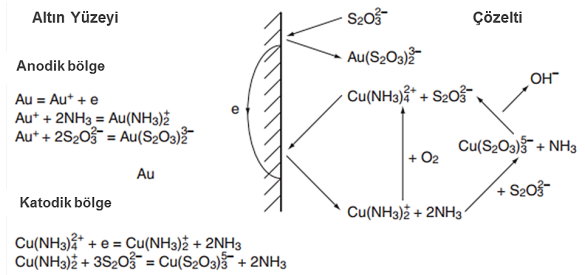
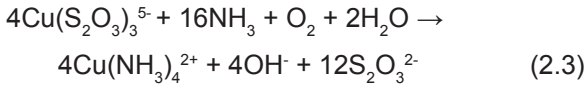
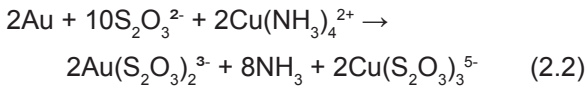
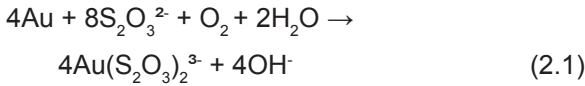
2016). Tiyosülfat liçinde (11-22 g/L $S_2O_3^{2-}$) (Marsden ve House, 2006) siyanüre göre (0,25-1 g/L) (Fleming, 2008) daha yüksek reaktif konsantrasyonlarında çalışılmaktadır ve reaktif tüketimi de kolay bozunmasından dolayı daha yüksektir (Aylmore, 2016). Kullanılan reaktif miktarının daha fazla olmasına bağlı olarak nakliye maliyeti de daha yüksektir. Bu nedenle, tiyosülfat liç prosesinde reaktiflerin yerinde üretimi ve yeniden kazanılarak proste kullanılması ekonomik yönden önemlidir (Aylmore, 2016).

Tiyosülfat çözeltilerinin daha korozif olmasından dolayı tesis kurulumunda korozyona dayanımı daha yüksek malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Barrick Gold firması endüstriyel tiyosülfat liçi tanklarının (Goldstrike/Nevada) yapımında 2205 paslanmaz çelik tercih etmiştir (Aylmore, 2016).

2. AMONYAKLI TİYOSÜLFAT LIÇİ: MEKANİZMASI VE ETKİLEYEN TEMEL PARAMETRELER

Araştırmalar genellikle amonyaklı tiyosülfat liçi üzerine yoğunlaşmıştır. Amonyak, temel olarak liç sisteminde katalizör ve oksitleyici olarak rol

alan bakırı stabilize etmek için kullanılmaktadır. Tipik reaktif konsantrasyonları 0,1-0,2 M (11-22 g/L) $S_2O_3^{2-}$, 0,5-2 mM (30-120 mg/L) Cu(II), 0,2-0,4 M NH_3 arasında değişmektedir (Marsden ve House, 2006). Amonyaklı tiyosülfat liçinde eş zamanlı birçok reaksiyon (altın, bakır ve diğer metallerin tiyosülfat ile kompleks oluşumu, tiyosülfatın bozunma reaksiyonları, bakırın amonyak ile kompleks oluşumu, sülfür türlerinin oluşumu vd.) gerçekleşmektedir. Tiyosülfat liçi, siyanür liçine göre çok daha karmaşık bir mekanizmaya sahiptir (Denklem 2.1; Şekil 1) (Aylmore ve Muir, 2001; Zhang ve Nicol, 2005; Marsden ve House, 2006; Senanayake, 2007). Liç sırasında kuprus (Cu^+) formuna ($Cu(S_2O_3)_3^{5-}$) indirgenen bakırı (Denklem 2.2) yeniden kuprik (Cu^{2+}) haline ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) oksitlemek için hava/oksijen kullanılmaktadır (Denklem 2.3 ve Şekil 1).



Şekil 1. Amonyak-bakır-tiyosülfat reaktif sistemi ile altının çözünme mekanizması (Aylmore ve Muir, 2001; Marsden ve House, 2006)

2.1. Tiyosülfatın Etkisi

Tiyosülfat, altın ile $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ ve $Au(S_2O_3)_3^{5-}$ kompleksleri oluşturmaktadır. Ancak $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ kompleksi ($\log K=24-28$) daha karardır (Aylmore ve Muir, 2001; Zhang ve Senanayake, 2016). Literatürde, amonyak ve bakır(II) varlığında tiyosülfat konsantrasyonunun saf metalik altın (Jeffrey, 2001; Feng ve van Deventer, 2002), altın içeriği yüksek elektronik atıklar (e-atık) (Ha vd., 2010; Ha vd., 2014; Camelino vd., 2015) ve farklı tip cevherlerden (Rath vd., 2003; Celep vd. 2014; Puente-Siller vd., 2014; Aazami vd., 2014 Ahlatcı,

2016; Altınkaya, 2016) altının çözünmesine etkisi incelenmiştir. Tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın altının liçini olumlu yönde etkilediği birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Jeffrey, 2001; Feng ve van Deventer, 2002; Ha vd., 2014). Tiyosülfat konsantrasyonunun etkisi, ortamın amonyak ve bakır(II) konsantrasyonu dışında cevherde bulunan gang mineralleri ile (sülfürlü ve/veya bakır içeren) yakın ilişkilidir. Sülfürlü cevherlerin liçinde eğer amonyak konsantrasyonu yeterince yüksek (≥ 3 M) değilse ortamdaki yüksek tiyosülfat konsantrasyonunun altın çözünmesini olumsuz etkilediği belirtilmiştir (Aylmore, 2001; Zhang ve Senanayake, 2016). Bazı araştırmacılar, tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın özellikle bakır içeriği yüksek ve/veya sülfürlü cevherlerden altın/gümüş kazanımını olumsuz etkilediğini bildirmiştir (Rath vd., 2003; Xia, 2008; Ahlatcı, 2016). Rath vd. (2003) gang minerali olarak kuvars ve pirit içeren iki farklı cevherden altın kazanımında tiyosülfatın etkisini araştırmış (1 M NH_3 , pH 11,1-11,4, 5 saat) ve tiyosülfat konsantrasyonunun (0,1-1 M) artması ile birlikte kuvars içeren cevherden altın kazanımında ~%8 azalma tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, tiyosülfat konsantrasyonunun 0,1 M'dan 0,5 M'a artırılması ile piritik cevherde verimin ~%15 arttığını; ancak 0,5 M'dan 1 M'a artırılması ile de verimin ~%10 düştüğünü tespit etmiştir. Test ettikleri en yüksek tiyosülfat konsantrasyonunda (2 M) her iki cevher için de altın kazanımı gerçekleşmemiştir. Araştırmacılar, bunun nedenini yüksek tiyosülfat konsantrasyonlarında amonyağın altın yüzeyine adsorbe olmasına bağlamışlardır. Yeni bir çalışmada, Ahlatcı (2016) iki farklı tip altın cevherinden (bakır içeriği yüksek ve piritik) amonyaklı tiyosülfat liçi ile altın/gümüş kazanımını araştırmış ve tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın altın/gümüş verimlerini olumsuz etkilediğini bulmuştur. Düşük tiyosülfat konsantrasyonlarında çözeltideki altın, gümüş ve bakır, sülfürlü minerallere adsorplanarak ya da çökelerek düşük metal kazanımlarına neden olabilmektedir. Gümüş de düşük tiyosülfat konsantrasyonlarında Ag_2S olarak çökebilmektedir (Feng ve Van Deventer, 2001; Aylmore vd., 2014).

Feng ve van Deventer (2010b) amonyak ve bakır varlığında tiyosülfat kaynağı olarak kalsiyum- (CaS_2O_3) , sodyum- $(Na_2S_2O_3)$ ve amonyum tiyosülfat- $((NH_4)_2S_2O_3)$ tuzlarının saf altın, sülfürlü cevher (%4,35 S) ve pirit konsantresinden (%42,8 S) altın kazanımı üzerine etkilerini test etmiştir. Araştırmacılar, kalsiyum tiyosülfatın (CaS_2O_3) diğer tiyosülfat tuzlarına göre özellikle saf altın ve

sülfürlü cevherden altın kazanımında daha etkili olduğunu; ancak piritik cevherden altın kazanımında amonyum tiyosülfatın etkinliğinin, kalsiyum tiyosülfata göre sınırlı da olsa daha yüksek olduğunu bulmuştur. Sodyum tiyosülfat ile altın kazanımı tüm malzemeler için en düşük seviyede kalmıştır. Saf altının çözünmesinin incelendiği testlerde kalsiyum tiyosülfat içeren sistemde çözelti potansiyelinin diğer sistemlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Tiyosülfat bozunması açısından karşılaştırıldığında ise kalsiyum tiyosülfat çözeltilerinde bozunmanın ihmal edilebilir seviyede olduğu, sodyum tiyosülfat çözeltilerinde tiyosülfatın büyük oranda kararlı olduğunu (~%0,5 bozunma) ve tiyosülfat bozunmasının ~%10 ile en yüksek oranda amonyaklı tiyosülfat sisteminde gerçekleştiği belirlenmiştir (Feng ve van Deventer, 2010b).

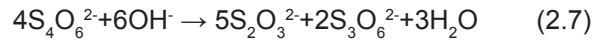
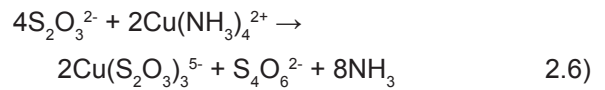
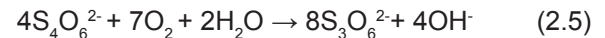
Tiyosülfat liçinin etkinliğini belirleyen önemli bir parametre de tiyosülfatın bozunması ve bunun sonucu oluşan ürünlerin altın yüzeyini pasifize etmesi ve/veya altını çöktürmesi suretiyle liç işleminin olumsuz etkilenmesidir. Tiyosülfatın bozunması reaktif tüketimini de artırması açısından önemli bir ekonomik parametredir (Van Zijl de Jong vd., 2002; Akçıl vd., 2007; Xia, 2008). Bu nedenle tiyosülfatın bozunması ayrı bir başlık altında detaylı olarak irdelenmiştir.

2.1.1. Tiyosülfatın Bozunması ve Liç İşlemine Etkisi

Tiyosülfat liçinin en önemli dezavantajlarından birisi, yüksek tiyosülfat tüketimidir. Tiyosülfatın kararlılığı düşüktür ve Eh-pH koşullarına, bakır/oksijen ve sülfürlü/oksitli mineral türüne/miktarına bağlı olarak oksitlenmeye/ bozunmaya uğramaktadır. Asidik koşullarda tiyosülfatın bozunma hızı artmaktadır (Aylmore ve Muir, 2001). Tiyosülfat, oksijen (Denklemler 2.4 ve 2.5) ve/veya bakır varlığında (Denklemler 2.6) tetratiyonat ($S_4O_6^{2-}$), tritiyonat ($S_3O_6^{2-}$), diğer politiyonatlar ($S_5O_6^{2-}$ vd.) ve son olarak da sülfata (SO_4^{2-}) dönüşmektedir (O'Malley, 2002; Marsden ve House, 2006; Zhang ve Senanayake, 2016). Bakır(II)'nin bakır(I)'e indirgenmesi karmaşık bir süreçtir. Bu süreçte oluşan Cu(II)-amonyak-tiyosülfat kompleksleri ($Cu(NH_3)_2(S_2O_3)_n^{(2n-2)-}$, $n=1$ veya 2) tiyosülfatın oksitlenmesinde rol oynamaktadır (Senanayake, 2004a, 2005). Liç işleminde politiyonat konsantrasyonundaki artış, altının pasivasyonunun neden olarak çözünmesini yavaşlatmaktadır (Baron vd., 2011). Liç çözeltilisine sülfite (SO_3^{2-}) ilavesi ile tiyosülfatın bozunması kısmen engellenebilmektedir (Fle-

ming vd., 2001; O'Malley, 2002; Xu vd., 2015).

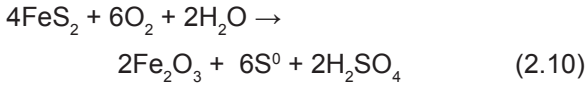
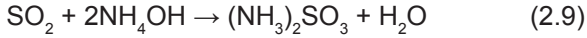
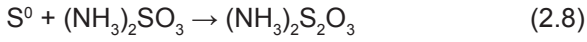
Bakırın tiyosülfatı bozundurmasını (Denklemler 2.6) engellemek amacıyla bakır ile kompleks oluşturulan etilendiamintetraasetik asit (EDTA) (Feng ve van Deventer, 2010; Celep vd., 2014; Puente-Siller vd., 2014), glisin (Senanayake, 2012), karboksimetil selüloz (CMC) (Feng ve van Deventer, 2011a; Xu vd., 2015), karboksimetil nişasta (CMS) (Xu vd., 2015), sodyum sitrat (Puente-Siller vd., 2014), monoetanolamin (Puente-Siller vd., 2017), hümik asit (Xu vd., 2015) gibi organik ve fosfat/polifosfat vb. inorganik reaktiflerin (Feng ve van Deventer, 2011b) ilave edilmesi önerilmiştir. Bu reaktiflerin liç performansına ve tiyosülfat tüketimine olumlu etkileri olduğu bildirilmiştir.



Cevherlerde bulunan sülfürlü/oksitli mineral türü ve içeriği de metal kazanımını ve tiyosülfat tüketimini önemli derecede etkilemektedir (Grosse vd., 2003; Xia, 2008). Xia (2008) tiyosülfat liçinde çeşitli sülfürlü (pirit, arsenopirit, pirotin, galen, sfalerit, kalkozin, kalkopirit, bornit, realgar, orpiment) ve oksitli minerallerin (götit, hematit, manyetit, litarj) altın kazanımına ve tiyosülfat tüketimine etkilerini araştırmıştır. Aynı araştırmacı, altın kazanımında bornit, kalkozin, galen, litarj, demir oksitler, kalkopirit, arsenopirit ve realgarın olumsuz etkisi olduğunu bulmuştur. Ayrıca, tiyosülfat tüketiminin kalkopirit, kalkozin, pirit, pirotin, bornit ve litarj varlığında 2-3 kat arttığı belirtilmiştir. Benzer şekilde Feng ve Van Deventer (2006), pirit miktarındaki artışın (0,4 – 16 g/L), altın kazanımını azalttığını ve piritin tiyosülfatın ($S_2O_3^{2-}$) katalitik bozunmasına neden olarak tritiyonata ($S_3O_6^{2-}$) dönüşmesine neden olduğunu ve bunun sonucu olarak çözelti tritiyonat konsantrasyonunun, pirit miktarına bağlı olarak arttığını belirtmiştir.

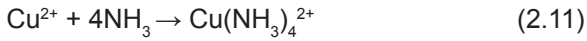
Tiyosülfat liçinde, yüksek reaktif konsantrasyonlarında çalışıldığı için maliyetleri azaltmak amacıyla reaktifin yerinde üretilmesi gerekmektedir (Aylmore, 2016). Barrick Gold tarafından patenti alınan bir yöntemde tiyosülfat üretimi, amonyum sülfidin elementel sülfür ile muamele edilmesiyle (pH 8-9, 70°C) gerçekleştirilmiştir (Denklemler 2.8) (Choi vd., 2007). Amonyum sülfite, SO_2 gazı kullanılarak da üretilebilir (Denklemler 2.9). Sülfite kaynağı

olarak kalsiyum veya sodyum sülfat kullanılabilir. Elementel sülfürün süflürlü cevherlerin otoklavda (150°C, 100 psi) kısmi oksitlenmesi ile üretilmesi de test edilmiştir (Denklem 2.10) (Choi vd., 2007).



2.2. Amonyak konsantrasyonunun etkisi

Amonyanın temel rolü, bakır ile Cu(II)-amin kompleksleri ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) oluşturarak bakırın kararlılığını sağlamaktır (Denklem 2.11) (Aylmore ve Muir, 2001). Aynı zamanda amonyak, altın yüzeyine adsorbe olarak süflürün altın yüzeyini pasifleştirmesini engellemektedir (Aylmore, 2016; Zhang ve Nicol, 2003). Amonyanın diğer bir avantajı ise cevherde bulunan gang minerallerinin oksitlenmesini ve altın cevherlerinin çoğunda bulunan demir oksit, silis, silikat ve karbonatların çözünmesini engellemesidir (Aylmore ve Muir, 2001; Rath vd., 2003). Altının amonyak ile liçi termodinamik açıdan mümkün gibi gözükse de ancak >80°C'de önemli oranda çözüldüğü tespit edilmiştir (Meng ve Han, 1993; Guan ve Han, 1996; Dasgupta vd., 1996).

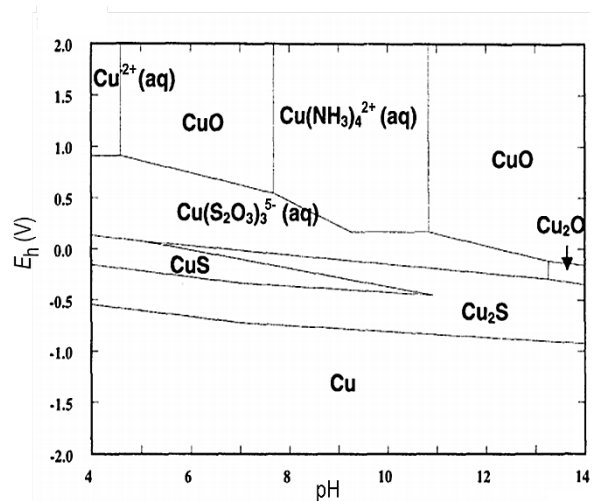


Yüksek liç verimlerine ulaşmak için amonyak konsantrasyonunun optimum seviyede tutulması gerekmektedir. Optimum amonyak konsantrasyonu, tiyosülfat ve bakır konsantrasyonuna bağlıdır (Zhang ve Senanayake, 2016). Amonyak konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, tiyosülfatın bakır(II) ile reaksiyonu artacak ve buna bağlı olarak ortamda altının oksitlenmesi için gerekli bakır(II)-amin konsantrasyonu azalacaktır. Amonyak konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda ise Cu(II)/Cu(I) çiftinin oksitleme potansiyeli düşmektedir (Tozawa vd., 1981; Zhang ve Senanayake, 2016). Amonyanın önemli bir avantajı da liç tanklarında SS316L çeliği kullanılması durumunda korozyonu yavaşlatmasıdır (Choudhary vd., 2016).

2.3. Bakırın Etkisi

Amonyaklı tiyosülfat liç sisteminde bakır(II) katalizör/oksitleyici görevi görmektedir (Denklem 2.2 ve 2.3) (Abbruzzese vd., 1995; Aylmore, 2001; Breuer ve Jeffrey, 2002). Çözeltide yeterli amonyak bulunması halinde <60°C'de bakır, ba-

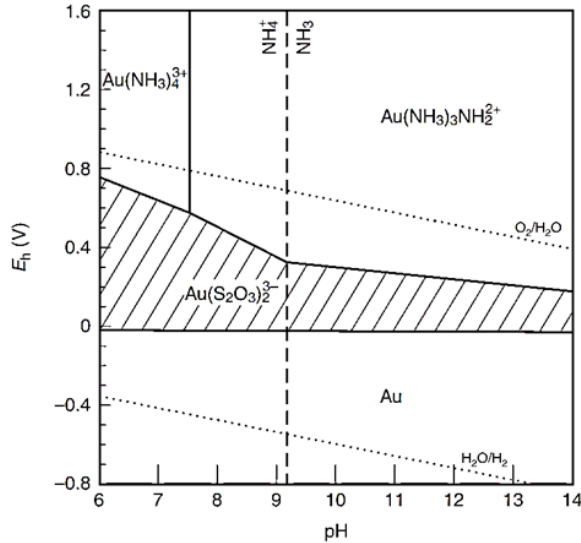
kır(II)-amin ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) kompleksi halinde bulunmaktadır (Şekil 2) (Aylmore ve Muir, 2001). Bakır yokluğunda, altının tiyosülfat liçinde çözünmesi çok yavaştır. Bakır varlığında altının çözünme hızı 18-20 kat artmaktadır (Aylmore ve Muir, 2001). Diğer taraftan bakırın varlığı amonyak konsantrasyonuna da bağlı olarak tiyosülfat tüketimini olumsuz etkileyebilmektedir (Denklem 2.6). Amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinde Cu(II)/Cu(I) redoks çiftinin indirgenme potansiyeli 0,14 ile 0,36 V (SHE) arasında değişmektedir. Bu potansiyel tiyosülfatın tetratiyonata ($S_4O_6^{2-}$) oksitlenmesi için yeterince yüksektir (Zhang ve Senanayake, 2016). Bakır, yüksek konsantrasyonlarda süflür bileşikleri (Cu_xS_y) halinde altın yüzeyine çökerek altın kazanımını olumsuz etkilemektedir (Xia, 2008). Uygun bakır konsantrasyonu cevherin/malzemenin tipine ve reaktif konsantrasyonu vb. diğer koşullara bağlıdır (Marsden ve House, 2006; Zhang ve Senanayake, 2016). Liç sisteminde bakıra alternatif olarak kobalt (Co(II)) veya nikelin (Ni(II)) de kullanılması önerilmiştir (Xia vd., 2003; Arima vd., 2004; Aylmore, 2016). Arima vd. (2004) bir altın cevherinin amonyaklı tiyosülfat liçinde Cu(II) yerine Ni(II) kullanmışlar ve tiyosülfat tüketiminde ≤ 21 kat düşüş sağlamışlardır. Altınkaya (2016) arsenikli bir gümüş cevherinin amonyaklı tiyosülfat liçinde nikel sülfatın (0,02-0,11 M) etkisini test etmiş ve bakıra göre liç kinetiğinde iyileşme, gümüş veriminde %10 artış (24 sa.) ve tiyosülfat tüketiminde yaklaşık 1,5 kat düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ sistemine ait Eh-pH diyagramı (0,1 M NH₃/NH₄⁺; 0,1 M S₂O₃²⁻; 5x10⁻⁴ Cu²⁺) (Aylmore ve Muir, 2001).

2.4. pH'nın Etkisi

Altın-tiyosülfat kompleksleri çok geniş bir pH aralığında oluşabilmektedir (Şekil 3) (Marsden ve House, 2006). Ancak, bakırın katalizör olarak kullanıldığı durumlarda ise bakırın amonyak ile kompleks oluşturması ve böylece tiyosülfatın kararlılığının artması istenmektedir (Şekil 2).



Şekil 3. Au-NH₃-S₂O₃²⁻ sistemine ait Eh-pH diyagramı (10⁻⁵ M Au⁺; 1 M NH₃/NH₄⁺; 0,1 M S₂O₃²⁻) (Marsden ve House, 2006).

Şekil 2'de görüldüğü üzere bakır amonyak kompleksi pH 8-11'de kararlıdır (Aylmore ve Muir, 2001). <pH 8 veya >pH 11 olduğu koşullarda bakır, oksitli (CuO, Cu₂O) veya sülfürlü (Cu₂S, CuS) bileşikler halinde çökmektedir (Şekil 2) (Zhang ve Senanayake, 2016).

3. ALTERNATİF TIYOSÜLFAT LIÇİ SİSTEMLERİ

Amonyaklı tiyosülfat liçinin çevresel ve teknik dezavantajları nedeniyle özellikle amonyak içermeyen farklı tiyosülfat reaktif sistemleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Ji vd., 2003; Chandra ve Jeffrey, 2005; Feng ve van Deventer, 2010a;

Puente-Siller vd., 2014). Amonyakın liç sırasında kısmen de olsa buharlaşması, hem reaktif sarfiyatını arttırmakta hem de çevreyi olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, liç devresine tekrar beslenen temiz çözeltilde kalan amonyak, altının liçini engelleyebilmektedir (Choi vd., 2013). Bu dezavantajları ve karmaşık kimyası nedeniyle amonyaklı tiyosülfat sistemine alternatif reaktif sistemi arayışları önem kazanmıştır. Test edilen reaktif sistemleri arasında yüksek oksijen basıncı altında tiyosülfat liçi (O₂-Na₂S₂O₃), Fe(III)-EDTA-Na₂S₂O₃, Fe(III)-okzalot-Na₂S₂O₃, Ni(II)/Co(II)-(NH₄)₂S₂O₃-NH₄ ve Cu(II)-CaS₂O₃ liçi sistemleri sayılabilir (Çizelge 4) (Aylmore, 2016; Gorain vd., 2016). Bakır-kalsiyum tiyosülfat (Cu(II)-CaS₂O₃) liç sistemi Barrick Gold firması tarafından geliştirilmiştir ve halen ilk ticari/endüstriyel ölçekteki tiyosülfat liçi uygulamasında kullanılmaktadır (Gorain vd., 2016).

SONUÇLAR

Siyanür liçi endüstriyel olarak tercih edilen en yaygın (>%90) yöntem olmasına rağmen siyanürün yüksek toksik etkisinden dolayı çevresel açıdan risk oluşturmaktadır. Yasal sınırlamalar ve baskılara rağmen geleneksel siyanür liçi prosesi (Liç + Aktif karbon adsorpsiyonu) teknik ve ekonomik yönden en güvenilir, ucuz ve etkin yöntemdir. Tiyosülfat, siyanüre göre özellikle düşük toksik etkisinin yanı sıra yüksek liç kinetiğine sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, gang minerallerinin (özellikle Cu ve Zn, Ni, As, Sb) çözünürlüğünün siyanüre göre daha sınırlı olmasından dolayı tiyosülfat seçimli bir reaktiftir. Karbonlu maddeler içeren refrakter cevherlerin (preg-robbing tipi) liçinde de siyanür göre çok daha yüksek performans göstermektedir. Ancak liç kimyasının karmaşık olması, yüksek reaktif tüketimi ve metal kazanımı/çözelti saflaştırma aşamasında karşılaşılan teknik zorluklar tiyosülfat liçinin en önemli dezavantajlarıdır. Tiyosülfat liçinde amonyakın temel işlevi, liç sisteminde oksitleyici/katalizör olarak kullanılan bakırı kararlı halde tutmaktır. Bakı-

Çizelge 4. Alternatif tiyosülfat liç sistemleri (Aylmore, 2016).

Liç reaktifli	Oksitleyici	Kompleks oluşturucu reaktif	pH	Diğer özellikler
Na ₂ S ₂ O ₃	O ₂	-	7-10	Basınç altında
Na ₂ S ₂ O ₃	Fe(III)	EDTA	6-7	Tiyöre varlığında
Na ₂ S ₂ O ₃	-	Okzalot	4-5	Tiyöre varlığında
CaS ₂ O ₃	Cu(II)	-	Nötr	Etkinliği cevher türüne bağlı
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	Ni(II)/Co(II)	NH ₄	9,5	-

rın kararlılığını artırmaya yönelik olarak literatürde farklı organik/inorganik reaktifler (EDTA, sitrat, fosfat/polifosfat vd.) test edilmiştir. Amonyaklı tiyosülfat liçi sistemine alternatif olarak endüstriyel ölçekte de uygulanan Cu(II)-CaS₂O₃ liçi sistemi geliştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje no: 213M539) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine (Proje no: 9200 ve FYL-2016-5583) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Azami, M., Lapidus, G.T., Azadeh, A., 2014. The Effect of Solution Parameters on The Thiosulfate Leaching of Zarshouran Refractory Gold Ore. *International Journal of Mineral Processing*, 131, 43-50.

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F., Ubaldini, S., 1995. Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39, 265-276.

Ahlatcı, F., 2016. Bakırlı ve Pirit İçeriği Yüksek Cevher ve Konsantrelerden Tiyosülfat Liçi ile Altın/Gümüş Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, s. 76.

Ahlatcı, F., Koç, E., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Deveci, H., 2016. Sulphide Precipitation of Gold and Silver from Thiosulphate Leach Solutions. In: M.S.Çelik vd., (Eds.), XV. International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS), İstanbul, Türkiye, 750-760.

Akçil, A., Çiftçi, H., Öztürk, T., 2007. Altın Kazanımında Tiyosülfat Liçi Uygulaması. *Madencilik*, 46 (4), 31-45.

Akçil, A., 2014. Siyanür Yönetilebilir Bir Kimyasal Mı? *Madencilik Türkiye*, Nisan, 68-72

Altinkaya, P., 2016, Refrakter Gümüş Cevherinden Tiyosülfat Liçi ile Gümüş Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, s. 62.

Anderson, C.G., 2016. Alkaline Sulfide Gold Leaching Kinetics. *Minerals Engineering*, 92, 248-256.

Arima, H., Fujita, T., Yen, W.T., 2004. Using Nickel as A Catalyst in Ammonium Thiosulfate Leaching for Gold Extraction. *Materials Transactions*, 45 (2), 516-526.

Avrupa Birliği. 2013. Background Note on Cyanide in Gold Mining, Committee on The Environment, Public Health and Food Safety. 3 syf. http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/dv/envi20130925_info-cyanide_/envi20130925_info-cyanide_e_n.pdf, Son erişim tarihi: 31 Ağustos 2015.

Aylmore, M.G., 2001. Treatment of A Refractory Gold-Copper Sulfide Concentrate by Copper Ammoniacal Thiosulfate Leaching. *Minerals Engineering*, 14 (6), 615-637.

Aylmore, M.G., 2005. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. *Developments in Mineral Processing*. Editör: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier. 501-539.

Aylmore, M.G., 2016. Thiosulfate as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In: M.D. Adams (Ed.), *Advances in Gold Ore Processing*. Elsevier Science, 485-523.

Aylmore, M.G., Muir, D.M., 2001. Thiosulfate Leaching of Gold - A Review. *Minerals Engineering*, 14 (2), 135-174.

Aylmore, M.G., Muir, D.M., Staunton, W.P., 2014. Effect of Minerals on the Stability of Gold in Copper Ammoniacal Thiosulfate Solutions - The Role of Copper, Silver and Polythionates. *Hydrometallurgy*, 143, 12-22.

Baron, J.Y., Mirza, J., Frydrychewicz, A., Lipkowski, J., Choi, Y., 2011. Electrochemical Studies of the Gold-Electrolyte Interface Under Thiosulfate Based Leaching Conditions. In: G. Deschenes, R. Dimitrakopoulos and J. Bouchard (Eds.), *World Gold 2011. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Westmount*, 351-362.

Barrick Gold, 2010. Annual Report. <http://www.barrick.com/files/annual-report/Barrick-Annual-Report-2010.pdf>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Barrick Gold, 2013. Annual Report. <http://www.barrick.com/files/annual-report/Barrick-Annual-Report-2013.pdf>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Barrick Gold, 2014. Annual Report. <http://www.barrick.com/files/annual-report/Barrick-Annual-Report-2014.pdf>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Barrick Gold, 2015. Annual Report. <http://www.barrick.com/files/annual-report/Barrick-Annual-Report-2015.pdf>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Baş, A.D., 2015. Barrick ile Altın Üretiminde Yeni Ufuklar. *Barrick Gold Yöneticilerinden Dr. Yeonuk choi ile Röportaj*, *Madencilik Türkiye Dergisi*, Temmuz, 48, 74-75.

Baş, A.D., Özdemir, E., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Deveci, H., 2011. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of a Copper-Rich Gold Ore. *Proceedings of The XV. Conference on Environment and Mineral Processing (EAMP)*, Ostrava/Çek Cumhuriyeti.

Baş, A.D., Altinkaya, P., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2012. Preg-robbing Potential of Sulphide-Bearing Gold Ore. *Proceedings of The XIII. International Mineral Processing Symposium (IMPS)*. Editörler: Özdağ, H., Bozkurt, V., İpek, H., Bilir, K. Bodrum/Türkiye.

- Braul, P., 2013. Thiosulphate Going Commercial: Barrick's Goldstrike Pushes Research Forward on Cyanide Alternative. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, 8 (1), 42-45.
- Berezowsky, R.M.G.S., Sefton, V.B., 1979. Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulphate Leaching. 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, 17-34.
- Botz, M.M., Mudder, T.I. and Akcil, A.U., 2005. Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes. In: D.A. Mike and B.A. Wills (Eds.), *Developments in Mineral Processing*, Elsevier, 672-702.
- Breuer, P., 2015. Gold Strike with Thiosulphate. *CSIRO Journal – Resourceful*, 7-8.
- Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., 2002. An Electrochemical Study of Gold Leaching in Thiosulfate Solutions Containing Copper and Ammonia. *Hydrometallurgy* 65, 145-157.
- Camelino, S., Rao, J., Padilla, R.L., Lucci, R., 2015. Initial Studies about Gold Leaching from Printed Circuit Boards (PCBs) of Waste Cell Phones. *Procedia Materials Science*, 9, 105-112.
- Celep, O., 2015. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi. *Türkiye Alim Kitapları, ist ein Imprint der, Deutschland/Almanya*, s. 221.
- Celep, O., Deveci, H., Alp, İ., Yazici, E.Y., Dinç, D., Duran, C., 2014. Ammoniacal Thiosulfate Leaching of Gold from A Refractory Ore Using a Full Factorial Design. *Proceedings of The XXVII. Int. Mineral Processing Congress (IMPC)*. Editorler: Yianatos, J., Doll, A., Gomez, C., Kuyvenhoven, R. Santiago/Chile.
- Celep, O., Yazici, E. Y., Bölük, D., Deveci, H., Alp, İ., 2010. Evaluation of Preg-robbing Potential of Refractory Gold Ores. *Proceedings of The XII. International Mineral Processing Symposium (IMPS)*. Editörler: Gülsoy Ö.Y., Ergün, Ş.L., Can, N.M., Çelik, İ.B. Kapadokya/Türkiye.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M., 2008. The Effect of Mineralogical Structure on The Cyanidation of Gold Ores. *Geosound*, 52, 43-53.
- Chandra, I. and Jeffrey, M.I., 2005. A Fundamental Study of Ferric Oxalate for Dissolving Gold in Thiosulfate Solutions. *Hydrometallurgy*, 77 (3-4), 191-201.
- Chen, J., Deng, T., Zhu, G., Zhao, J., 1996. Leaching and Recovery of Gold in Thiosulfate Based System-A Research Summary at ICM. *Transactions of Indian Institute of Metallurgy*, 49 (6), 841-849.
- Choi, Y., Baron, J.Y., Wang, Q., Langhans, J., Kondos, P., 2013. Thiosulfate Processing - From Lab Curiosity to Commercial Application. *World Gold 2013. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (AusIMM)*, Melbourne, 45-50.
- Choi, Y., Kondos, P., Aylmore, M., McMullen, J., Van Weert, G., 2007. Thiosulfate Generation in Situ in Precious Metal Recovery. US Patent, WO 2007053947 A1.
- Choudhary, L., Wang, W., Alfantazi, A., 2016. Electrochemical Corrosion of Stainless Steel in Thiosulfate Solutions Relevant to Gold Leaching. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47 (1), 314-325.
- Dasgupta, R., Guan, Y.C., Han, K.N., 1996. The Dissolution Behavior of Gold in Ammoniacal Solutions at 75°C. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration*, Preprint number-Ön baskı sayısı 96-70.
- DST, 2014. Cyanide-Free Process for Gold Extraction. Dundee Sustainable Technologies (DST), www.dundeetechnologies.com
- Dunne, R., Buda K., Hill, M., Staunton, W., Wardell-Johnson, G., Tjandrawa, V., 2012. Assessment of Options for Economic Processing of Preg-Robbing Gold Ores. *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 121 (4), 217-223.
- E&MJ, 2012, The Current Status of Cyanide Regulations. <http://www.e-mj.com/features/1656-the-current-status-of-cyanideregulations.html#.VtAtP-Zu3lw>, Son erişim tarihi: 2 Şubat 2016.
- Euromines. 2015. EU Commission Confirms Sufficient Legislation in Place for Gold. *European Association of Mining Industries, Metal Ores & Industrial Minerals*. <http://www.euromines.org/news/eu-commission-confirms-sufficient-legislation-place-gold> Son erişim tarihi: 1 Eylül 2015.
- Faraz, S., Hossna, D., Rezar, B., Piroz, Z., 2014. Improved Recovery of a Low-Grade Refractory Gold Ore Using Flotation–Preoxidation–Cyanidation Methods. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24 (4), 537–542.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2001. Preg-robbing Phenomena in The Thiosulphate Leaching of Gold Ores. *Minerals Engineering*, 14 (11), 1387-1402.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2002. The Role of Heavy Metal Ions in Gold Dissolution in The Ammoniacal Thiosulphate System. *Hydrometallurgy*, 64 (3), 231-246.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2006. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold in The Presence of Pyrite. *Hydrometallurgy*, 82 (3-4), 126-132.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2010a. Thiosulphate Leaching of Gold in The Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA). *Minerals Engineering*, 23 (2), 143-150.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2010b. Effect of Thiosulphate Salts on Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold. *Hydrometallurgy*, 105 (1-2), 120-126.

- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2011a. Thiosulphate Leaching of Gold in the Presence of Carboxymethyl Cellulose (CMC). *Minerals Engineering*, 24 (2), 115-121.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2011b. Thiosulphate Leaching of Gold in The Presence of Orthophosphate and Polyphosphate. *Hydrometallurgy*, 106 (1-2), 38-45.
- Fleming, C., 2008. Thiosulphate Leaching-An Alternative to Cyanidation in Gold Processing. *SGS Mineral Services*, T3 SGS 869, s. 2.
- Fleming, C.A., McMullen J., Thomas, K.G., Wells, J.A., 2001. Recent Advances in The Development of an Alternative to The Cyanidation Process - Based on Thiosulphate Leaching and Resin in Pulp. *SGS Mineral Services*, Technical Paper, Mart, s. 11.
- Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G., Wells, J.A., 2003. Recent Advances in The Development of an Alternative to The Cyanidation Process: Thiosulfate Leaching and Resin in Pulp. *Minerals and Metallurgical Processing*, 20 (1), 1-9.
- Goodall, W.R., Leatham, J.D., Scales, P.J., 2005. A New Method for Determination of Preg-Robbing in Gold Ores. *Minerals Engineering*, 18 (12), 1135-1141.
- Gorain, B.K., Kondos, P.D., Lakshmanan, V.I., 2016. Innovations in Gold and Silver Processing. In: V.I. Lakshmanan, R. Roy and V. Ramachandran (Eds.), *Innovative Process Development in Metallurgical Industry*. Springer, 393-428.
- Gos, S, Rubo, A., 2016. The Relevance of Alternative Lixiviants with regard to Technical Aspects”, work safety and environmental safety. <http://technology.infomine.com/enviromine/publicat/cyanide.pdf>, Son erişim tarihi: 2 Şubat 2016.
- Guan, Y.C., Han, K.N., 1996. The Electrochemical Study on the Dissolution Behavior of Gold in Ammoniacal Solutions at Temperatures Above 100°C. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration*, Preprint number Ön baskı sayısı 96-66.
- Güneş, N., Akçıl, A., 1997. Altın Kazanımında Kimyasal Proseslerin İncelenmesi. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3 (2), 389-392.
- Grosse, A.C., Dicoski, G.W., Shaw, M.J., Haddad, P.R., 2003. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors (A Review). *Hydrometallurgy*, 69, 1-21.
- Ha, V.H., Lee, J.-c., Huynh, T.H., Jeong, J., Pandey, B.D., 2014. Optimizing The Thiosulfate Leaching of Gold from Printed Circuit Boards of Discarded Mobile Phone. *Hydrometallurgy*, 149, 118-126.
- Ha, V.H., Lee, J.-c., Jeong, J., Hai, H.T., Jha, M.K., 2010. Thiosulfate Leaching of Gold from Waste Mobile Phones. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), 1115-1119.
- Habashi, F., 1999. A Textbook of Hydrometallurgy. *Metallurgie Extractive Quebec Publications*, Kanada, 739.
- Hedjazi, F., Monhemius, J., 2016. Industrial Application of Ammonia Assisted Cyanide Leaching for Copper-Gold Ores. *Emerging Trends in Minerals Engineering*. IMM Transactions, IOM3, London, UK.
- Hilson, G., Monhemius, A.J., 2006. Alternatives to Cyanide in The Gold Mining Industry: What Prospects for The Future? *Journal of Cleaner Production*, 14 (12-13), 1158-1167.
- Jeffrey, M.I., 2001. Kinetic Aspects of Gold and Silver Leaching in Ammonia-Thiosulfate Solutions. *Hydrometallurgy*, 60 (1), 7-16.
- Ji, J., Fleming, C., West-Sells, P.G. and Hackl, R.P., 2003. A Novel Thiosulfate System for Leaching Gold without The Use of Copper and Ammonia. In: C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Harris, A. James (Ed.), *Hydrometallurgy 2003-V. International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 227-244.
- Jiang, T., Chen, J., Xu, S., 1993. Electrochemistry and Mechanism of Leaching Gold with Ammoniacal Thiosulfate. XVII. *International Mineral Processing Congress*, Sydney, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Parkvill Vic., 23-28 May, 1141-1146.
- Kerley, B.J., 1981. Recovery of Precious Metals from Difficult Ores. US Patent, US 4269622 A.
- Kerley, B.J., 1983. Recovery of Precious Metals from Difficult Ores. US Patent, US 4369061 A.
- King, J.A., 2001. Method for Recovering Gold from Refractory Carbonaceous Ores. US Patent, US 6251163 B1.
- Marchbank, A.R., Thomas, K.G., Dreisinger, D., Fleming, C., 1996. Gold Recovery from Refractory Carbonaceous Ores by Pressure Oxidation and Thiosulfate Leaching. US Patent, US 5536297 A.
- Marsden, J.O., House, C.L., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. SME, Colorado, s. 651.
- Meng, X., Han, K.N., 1993. The Dissolution Behaviour of Gold in Ammoniacal Solutions. *Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations* SME, J.B. Hiskey and G.W. Warren, Littleton, Colorado, 206-221.
- Miller, J.D., Wan, R.Y., Diaz, X., 2005. Preg-robbing Gold Ores, *Developments in Mineral Processing.* Editör: Adams M.D. Western Australia: Elsevier, 937-972.
- Molleman, E., 1998. The Treatment of Copper-Gold Ores by Ammonium Thiosulfate Leaching, Yüksek Lisans Tezi, The University of British Columbia, Kanada, s. 186.
- Molleman, E., Dreisinger, D., 2002. The Treatment

- of Copper–Gold Ores by Ammonium Thiosulfate Leaching. *Hydrometallurgy*, 66, 1-21.
- Muir, D.M., La Brooy, S.R., Fenton, K., 1991. Processing Copper-Gold Ores with Ammonia or Ammonia-Cyanide Solutions. *World Gold 1991*, 21-25 Nisan, Cairns Qld, 145-150.
- Navarro, P., Vargas, C., Alonso, M., Alguacil, F.J., 2007. Towards A More Environmentally Friendly Process for Gold: Models on Gold Adsorption onto Activated Carbon from Ammoniacal Thiosulfate Solutions. *Desalination*, 211, 58-63.
- O'Malley, G.P., 2002. Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion Exchange Resins. *Doktora Tezi*, Murdoch University, Western Australia, s. 256.
- Oraby, E.A., Eksteen, J.J., 2015a. Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine. *Hydrometallurgy*, 156, 81-88.
- Oraby, E.A., Eksteen, J.J., 2015b. The Leaching of Gold, Silver and Their Alloys in Alkaline Glycine–Peroxide Solutions and Their Adsorption on Carbon. *Hydrometallurgy*, 152, 199-203.
- Perez, A.E., Galaviz, H.D., 1987. Method for Recovery of Precious Metals from Difficult Ores with Copper-Ammonium Thiosulfate. *US Patent*, US 4654078 A.
- Puente-Siller, D.M., Fuentes-Aceituno, J.C., Nava-Alonso, F., 2014. Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulfide in The Presence of EDTA and Sodium Citrate. Effect of NaOH and NH₄OH. *Hydrometallurgy*, 14, 1-11.
- Puente-Siller, D.M., Fuentes-Aceituno, J.C., Nava-Alonso, F., 2017. An Analysis of The Efficiency and Sustainability of The Thiosulfate-Copper-Ammonia-Monoethanolamine System for The Recovery of Silver as An Alternative to Cyanidation, 169, 16-25.
- Rath, R.K., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Hirajima, T., 2003. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold Ore. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3 (3), 344-352.
- Rees, K.L., Van Deventer, J.S.J., 2000. Preg-robbing Phenomena in The Cyanidation of Sulphide Gold Ores. *Hydrometallurgy*, 58 (1), 61-80.
- Resmi Gazete, 2015. Maden Atıkları Yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 15 Temmuz 2015 Çarşamba, Sayı: 29417
- Rodriguez, L.G., Macias, F., 2009. To Cyanide or Not to Cyanide? Some Argentinean Provinces Banned Use of Cyanide in Mining Activities: Is This Prohibition Legal? *Rocky Mountain Mineral Law Foundation Journal*, 46 (2), 237-252.
- Senanayake, G., 2004a. Analysis of Reaction Kinetics, Speciation and Mechanism of Gold Leaching and Thiosulfate Oxidation by Ammoniacal Copper(II) Solutions. *Hydrometallurgy*, 75 (1-4), 55-75.
- Senanayake, G., 2004b. Gold Leaching in Non-Cyanide Lixiviant Systems: Critical Issues on Fundamentals and Applications. *Minerals Engineering*, 17 (6), 785–801.
- Senanayake, G., 2005. The Role of Ligands and Oxidants in Thiosulfate Leaching of Gold. *Gold Bulletin*, 38, 170-179.
- Senanayake, G., 2007. Review of Rate Constants for Thiosulphate Leaching of Gold from Ores, Concentrates and Flat Surfaces: Effect of Host Minerals and pH. *Minerals Engineering*, 20, 1-15.
- Senanayake, G., 2012. Gold Leaching by Copper(II) in Ammoniacal Thiosulphate Solutions in The Presence of Additives. Part I: A Review of the Effect of Hard-Soft and Lewis Acid-Base Properties and Interactions of Ions. *Hydrometallurgy*, 115-116, 1-20.
- Syed, S., 2012. Recovery of Gold from Secondary Sources—A Review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51.
- Tozawa, K., Inui, Y., Umetsu, Y., 1981. Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulfate Solution. Paper Presented at 110th Annual Meeting of AIME, Chicago, February 22-26, A-81-25, 12.
- Wan, R., LeVier, M., Clayton, R.B., 1994. Hydrometallurgical Process for the Recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores with Thiosulfate Lixiviant. *US Patent*, US 5354359 A.
- West-Sells, P.G., Hackl, R.P., 2005. A Novel Thiosulfate Leach Process for The Treatment of Carbonaceous Gold Ores. In: Deschenes, G., Hodouin, D., Lorenzen, L. (Eds.), *Treatment of Gold Ores*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 209-223.
- Xia, C., 2008. Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions. *Doktora Tezi*, Queen's University Kingston, Ontario, Kanada, s. 321.
- Xia, C., Yen, W.T., Deschenes, G., 2003. Improvement of Thiosulfate Stability in Gold Leaching. *Minerals & Metallurgical Processing*, 20 (2), 68-72.
- Xu, B., Yang, Y., Jiang, T., Li, Q., Zhang, X., Wang, D., 2015. Improved Thiosulfate Leaching of a Refractory Gold Concentrate Calcine with Additives. *Hydrometallurgy*, 152, 214-222.
- Van Zijll de Jong, S., van Deventer, J.S.J., Hamilton, I.C., 2002. The Effect of Metal Ions on the Electrochemistry of Gold Dissolution in the Ammoniacal Thiosulphate System. In: Gostomski, P.A., Mori-son, K.R. (Eds.), *Proc. 9th APCCChE Cong. and CHEMECA 2002*. University of Canterbury, Christchurch.
- Yazıcı, E. Y., 2005. Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik

Üniversitesi, Trabzon, s. 124.

Zhang, H., Dreisinger, D.B., 2004. The Recovery of Gold from Ammoniacal Thiosulfate Solutions Containing Copper Using Ion Exchange Resin Columns. *Hydrometallurgy*, 72, 225-234.

Zhang, S., Nicol, M.J., 2003. An Electrochemical Study of the Dissolution of Gold in Thiosulfate Solutions. Part I. Alkaline Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 767-775.

Zhang, S., Nicol, M.J., 2005. An Electrochemical Study of the Dissolution of Gold in Thiosulfate Solutions. Part II. Effect of Copper, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 339–345.

Zhang, X.M., Senanayake, G., 2016. A Review of Ammoniacal Thiosulfate Leaching of Gold: An Update Useful for Further Research in Non-Cyanide Gold Lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37 (6), 385-411.

Zipperian, D., Raghavan, S., Wilson, J.P., 1988. Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from A Rhyolite Ore. *Hydrometallurgy*, 19, 361–375.