

REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN/KONSANTRELERİNİN ÖN İYİLEŞTİRİLMESİNDE BİYOOKSİDASYON YÖNTEMİNİN KULLANIMI

Using Biooxidation Method for the Pretreatment of Refractory Gold Ores/Concentrates

Haluk ÇELİK^(*)

ÖZET

Refrakter altın cevherleri veya konsantreleri altının liç aşamasına uygun hale getirilmesi için kavurma, basınç altında oksidasyon ve bakteriyel oksidasyon gibi oksitleyici ön hazırlama işlemlerine ihtiyaç duyarlar. Çoğunlukla uygulanan diğer oksidasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, biyooksidasyon yöntemi ekonomik ve çevresel açıdan açık üstünlüğe sahiptir. Bu derlemede, biyooksidasyonun ana prensipleri anlatılmış, önemli mikroorganizmalar ve onların performanslarını etkileyen faktörler açıklanmıştır. Ayrıca ticari olarak uygulanan patentli biyooksidasyon teknolojileri ve dünya çapındaki ticari tesisler tanıtılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Biyooksidasyon, refrakter altın cevherleri, biyooksidasyonun ticari uygulamaları

ABSTRACT

Refractory gold ores or concentrates require an oxidation pre-treatment step such as roasting, pressure oxidation and bacterial oxidation to allow the contained gold to be amenable to the subsequent leaching step. When compared to other commonly applied oxidation techniques, biooxidation method has the obvious advantage of both economical and environmental points of view. In this review, the fundamental principles of biooxidation were described as well as an explanation of the important microorganisms and factors that affect their performance. For addition, the proprietary biooxidation technologies that have been commercially applied and commercial plants around the world were introduced.

Keywords: Biooxidation, refractory gold ores, commercial applications of biooxidation

^(*) Yrd.Doç.Dr., Celal Bayar Üniversitesi, Soma Meslek Yüksekokulu, Soma, Manisa, haluk.celik@bayar.edu.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde altının cevherlerden kazanımında kullanılmakta olan en yaygın yöntem basit, ucuz ve endüstriyel çapta kendini kanıtlamış bir proses olan ve oksitleyici alkali bir ortamda seyreltik sodyum siyanür çözeltisi ile altının çözündürülmesi prensibine dayalı siyanür liçi metodudur.

Genel olarak altın cevherleri öğütlemeyle serbestleşen (free milling) ve refrakter altın cevherleri olarak sınıflandırılmaktadır. Öğütlemeyle serbestleşen altın cevherleri basit gravite teknikleri ile veya direk siyanür liçi ile işlenebilmektedir. Altının basit bir şekilde öğütlemeyle serbestleştiği cevherlere 20–30 saat süreli, 100–250 mg/L siyanür konsantrasyonunda ve pH=10 civarında liç işlemi uygulandığında, altın %90'nın üzerinde verim değerleri ile kazanılabilmektedir. Geleneksel siyanür liçi yöntemi ile ekonomik altın kazanımının gerçekleştirilemediği altın cevherleri ise refrakter olarak adlandırılmaktadır (La Brooy vd, 1994). Altın cevherlerinin refrakterlik derecesinin, %Au kazanım oranına göre sınıflandırılması Çizelge 1'de verilmiştir.

Altın refrakterliğinin temel nedenlerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır (Fernandez vd, 2000):

- Çok ince taneli veya submikroskopik altının özellikle pirit, arsenopirit veya pirotit gibi sülfür mineralleri içerisinde kapalı durumda bulunması,
- demir ve bazı metal sülfürlerin liç ortamındaki parçalanma ürünlerinin siyanür ve/veya oksijen ile tepkimeleri,
- cevherde arsenik minerallerinin varlığı,
- altının siyanürde çözünmez bileşikler halinde bulunması (tellüridler ile birlikte)
- çözünmüş altını adsorbe eden karbonlu malzemelerin varlığı,
- altın siyanür bileşimini adsorbe edebilen kil minerallerinin varlığı.

Yüzeye yakın altın yataklarında altınla birlikte bulunan diğer mineraller su, oksijen, güneş ışığı ve bakterilerin etkisiyle oksitlenmekte ve bu

cevherler klasik siyanür liçi ile kolaylıkla işlenebilmektedir. Ancak bu tip yataklar hızla tükenmektedir. Günümüzde toplam altın üretiminin 1/3'ü refrakter olarak nitelendirilen altın yataklarından yapılmaktadır. Bu oran oksitlenmiş, yüzeye yakın olan altın yataklarının tükenmesi ile giderek artmaktadır (Anon (a), 2004). Refrakter altın yataklarındaki altın tanecikleri siyanür tarafından kolay çözündürülemeyecek şekilde, sülfür mineralleri, özellikle pirit ve arsenopirit içerisinde hapsolmuş durumdadır. Bu tip altın kaynaklarının değerlendirilebilmesi, sülfür minerallerini parçalayıp altının siyanür ile temasının sağlayacak bir takım ön hazırlama işlemlerinin siyanür liçi öncesinde uygulanması ile mümkün olmaktadır (Brierly, 1995).

Refrakter altın cevherleri siyanür liçi öncesinde oksitleyici ön hazırlama işlemlerine tabi tutularak, altın kazanımının yükseltilmesi gerekmektedir. Ön iyileştirme işlemlerinin seçiminde bir takım teknik, ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alınmakta olup, bu işlemler temel olarak şunlardır (Ubal dini vd; 2000):

- Kavurma,
- basınç altında oksidasyon,
- kimyasal oksidasyon ve
- bakteriyel oksidasyon.

Sülfür fazını parçalayıp siyanür ile altın taneciklerinin temasını sağlamayı hedefleyen, geleneksel bir yöntem olan kavurma metodu oluşan gazların tutulması zorunluluğundan kaynaklanan ekonomik ve/veya çevresel faktörler yüzünden güvenilirliğini yitirmiştir. Yüksek basınçlı oksidasyon yöntemi, yüksek tenörlü ve sülfür fazının tamamen parçalanması gereken cevherler için oldukça uygun bir prosestir. Ancak prosesin ilk yatırım maliyeti, kullanılan otoklavlar ve oksijen tesisine olan gereksinimden ötürü yüksektir. Yüksek basınç ve sıcaklıktan dolayı gerekli güvenlik önlemlerinin alınması zorunluluğu, yöntemin işletme maliyetini de yükseltmektedir. Kimyasal oksidasyon yöntemlerinden olan Nitroks/Redoks prosesi, Artech/Cashman prosesi, Activoks prosesi vb. proseslerde sülfür kafes yapısının parçalanıp

Çizelge 1. Altın Cevherlerinin Refrakterliğinin Sınıflandırılması (La Brooy vd,1994)

| | |
|-------------------------|--|
| Altın Kazanımı: <%50 | Yüksek refrakter |
| Altın Kazanımı: %50–80 | Orta refrakter |
| Altın Kazanımı: %80–90 | Hafif refrakter |
| Altın Kazanımı: %90–100 | Refrakter olmayan (öğütlemeyle serbestleşen cevherler) |

altının açığa çıkartılmasında asidik ortam kullanılmaktadır. Bu oksidasyon yöntemleri laboratuvar veya pilot çapta uygulanmış olup, tesis çapında uygulamaları bulunmamaktadır. (La Brooy vd, 1994; Brierly, 1995; Ubaldini vd; 2000).

Biyooksidasyonun ise;

- Atmosferik kirlilik yaratmaması,
- yüksek sıcaklık veya yüksek basınçlarda çalışan ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması,
- kavurma ve basınçlı oksidasyonla karşılaştırıldığında düşük yatırım ve işletme maliyeti,
- tesis dizaynındaki basitlikten dolayı işletmeye geçiş süresindeki kısalık,
- rezervi büyük ve düşük tenörlü refrakter altın cevherlerinin ön zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan ucuz bir şekilde iyileştirilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

Bunların yanında yöntemin sahip olduğu dezavantajlar ise;

- Düşük reaksiyon hızına sahip olması (sülfür konsantreleri için birkaç gün süreli oksidasyon),
- sıcaklığın dikkatlice ayarlanma gereksinimi,
- düşük pH'dan dolayı korozyona sebep olması,
- karbonatlı malzeme içeren altın cevherlerinin ön hazırlanmasında köpürme problemlerine sebep olabilmesi şeklinde sıralanabilir (La Brooy vd, 1994; Brierly, 1995; Crundwell, 1995; Deng vd, 2000).

Biyooksidasyon yönteminin ilk yatırım ve işletme maliyeti, basınç altında oksidasyon ve kavurma yöntemlerine göre oldukça düşüktür. Genel olarak ilk yatırım harcamaları biyolojik oksidasyon ile karşılaştırıldığında kavurma yönteminde (sülfürik asit tesisi ve gaz kontrol üniteleri dahil) 1.92 kat ve basınçlı oksidasyon yönteminde ise 2.38 kat daha fazladır. Benzer şekilde işletme maliyetleri kavurma yönteminde 1.11 kat ve basınçlı oksidasyon yönteminde ise 1.14 kat daha yüksektir (Anon (b), 1994).

Bu çalışmada diğer oksidasyon teknikleriyle karşılaştırıldığında ekonomik ve çevresel açıdan en ümit verici yöntem olan biyolojik oksidasyon metodunda kullanılan mikroorganizmalar ve onların performanslarını etkileyen faktörler, yöntemin mekanizması ve günümüzde kullanılan patentli biyooksidasyon teknolojileri ve dünyada bu teknolojilerin kullanıldığı işletmeler tanıtılmıştır.

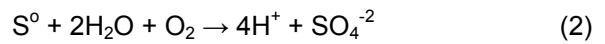
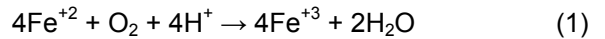
2. BİYOOKSİDASYON YÖNTEMİ

2.1. Yöntemde Kullanılan Bakteriler

Biyooksidasyon teknolojisinde kullanılan bakteriler, gelişmeleri için gerekli olan sıcaklık değerine göre üç gruba ayrılır (Brierley ve Briggs, 2002). Bunlar:

- Mezofilik bakteriler: Fonksiyonlarını etkin olarak 15-45°C arasındaki sıcaklık aralığında gösterirler.
- Orta derecede termofilik (ısı seven) bakteriler: Sülfür ve demir bileşiklerini 40-65°C sıcaklık aralığında oksitleme kabiliyetine sahiptirler.
- Aşırı termofilik bakteriler: Sağlıklı bir biçimde gelişmeleri için sıcaklık aralığı 60-95°C'dir. Yeryüzünde çok eski dönemlerde gelişen tek evrimsel organizma grubudur.

Bu üç grup bakteri farklı sıcaklık aralıklarında hızla çoğalmalarına rağmen, ortak bazı özelliklere sahiptirler. Bakterilerin tümü varlıklarını devam ettirmeleri ve üremeleri için gerekli olan enerjilerini ferröz demir (Fe⁺²) veya kükürdün oksidasyonundan veya her ikisinden de elde edebilir (Tepkime 1 ve 2). Bölüm 2.3'de değinildiği üzere biyooksidasyonda kullanılan tüm organizmalar gaz formunda sağlanan oksijen (O₂) ve karbondioksit (CO₂) ve besinlere gereksinim duyarlar. Bakteriyel oksidasyon 1.0-2.5 pH aralığında gerçekleştirilmektedir. Bu pH aralığında gerek duyulan Fe⁺² iyonları kolaylıkla bulunabilir. Aşağıda (Brierley ve Briggs, 2002) tarafından üç grup bakteri ile ilgili açıklanan önemli bazı bilgiler verilmiştir.



Mezofilik Bakteriler: Sülfür liç işlemlerinde karşılaşılan en yaygın mezofilik bakteriler *Thiobacillus ferrooxidans* türleri, *Thiobacillus thiooxidans* türleri ve *Leptospirillum ferrooxidans* türlerinin üyeleridir. Çoğu liç tesislerinde bu bakteriler kullanılmaktadır. Çünkü mezofilik bakteriler çevrede her ortamda bulunmaktadır. Yığın liç ortamında cevher nemli ve uygun asidik derecede ise doğal olarak gelişirler. Ortamda gereken O₂ mevcut durumdadır ve 15-45°C aralığında sıcaklık değerine ihtiyaç duyarlar. 0.5 µm çapında ve 1.0 µm uzunluğunda çubuk şekilli bu bakterilerin sayıları optimum yığın şartlarında 10⁶-10⁷ hücre/gram cevher miktarına hızla

çoğalır. Konsantrenin havalandırılmalı ve karıştırmalı tank reaktörlerinde biyooksidasyona maruz bırakıldığı durumlarda, reaktörlere cevhere adapte edilmiş mezofilik bakteri kültürü verilir. Bu reaktörlerdeki bakteri popülasyonu büyüklüğü 10^9-10^{10} hücre/ml çözelti düzeyindedir.

Orta Derecede Termofilik Bakteriler: Bu bakteriler, sıcaklık ve şartlar çoğalmalarını destekleyici özelliklerde ise volkanik bölgelerden, asidik termik havuzlardan, sıcak ve asidik maden sularından, sülfidik stoklardan ve artık yığınlarından kolaylıkla bulunup üretilebilir. Mezofilik bakteriler kadar üzerlerinde fazla çalışmamıştır. (Norris, 1997) biyoliç işlemlerinde *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*'ların, *Sulfobacillus acidophilus*'ların, *Acidophilus ferrooxidans*'ların ve *Thiobacillus caldus*'ların en çok kullanılan kısmen termofilik bakteriler olduğunu belirtmektedir. Çubuk şekilli bu bakteriler mezofilik bakterilerden biraz daha büyüktür (1.0 μm çapında ve 2.0-3.0 μm uzunluğunda). Sülfür minerallerinin ekzotermik oksidasyonundan dolayı sıcaklık 40°C 'ye yükseldiğinde sülfürlü refrakter altın yığınlarında doğal olarak oluşurlar. Mezofilik bakterilerin maksimum sıcaklık limiti (45°C) aşıldığında, protein yapılarının dengesi bozulduğundan bu bakteriler ölürken, orta derecede termofilik bakteriler ortama hakim olmaktadır.

Aşırı Termofilik Bakteriler: Bu organizmalar $1\mu\text{m}$ çapında küresel yapılarından dolayı diğer iki organizmadan farklıdır. Kimyasal olarak indirgenmiş sülfür ve demir bileşiklerince zengin ve sıcaklığı $60-65^\circ\text{C}$ olan asidik ortamlarda hızla çoğalırlar. Bu sıcaklık değerlerinde orta derecede termofilik bakteriler maksimum sıcaklık toleranslarına ulaşırlar ve ölürler. Üzerinde en çok çalışılan aşırı termofilik bakteriler *Sulfolobus acidocaldarius*, *Sulfolobus metallicus* ve *Acidianus brierleyi*'dir. Tümü *Archaea* ailesinin üyesi olan ve gerçek bakterilerden farklı olan bu bakteriler sülfürlü refrakter altın cevherlerinin yığınlarında ön iyileştirilmesinde ve kalkopirit konsantrlerinin karıştırmalı tanklarda liç işleminde kullanılır.

2.2 Yöntemin Mekanizması

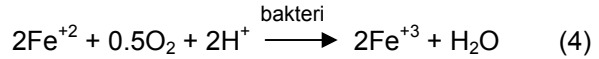
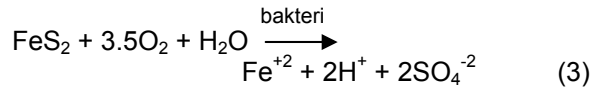
Biyooksidasyon yönteminde kullanılan bakteriler, ferröz demirin (Fe^{+2}) sülfür minerallerini oksitleyen ferrik demire (Fe^{+3}) oksidasyonunda katalizör etki gösterirler. Bakteriler ile sözü edilen oksidasyon hızı asidik ortamda 500.000 kat

arttırılmaktadır (Lacey ve Lawson, 1970). Aynı zamanda indirgenmiş sülfür türlerini (S_8) oksitleyip asit oluşumuna sebep olurlar (Sand vd, 2001).

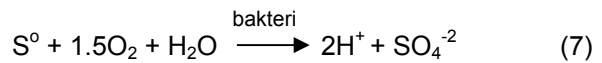
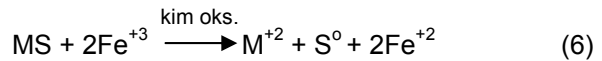
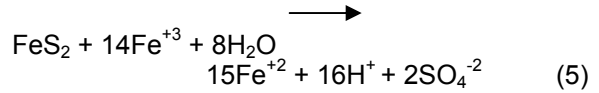
Biyooksidasyonda iki temel mekanizma söz konusudur. (I) Mikroorganizmalar metal sülfürleri (MS), elektronların direkt olarak indirgenen minerallerden sağlandığı doğrudan bakteriyel liç işlemi ile oksitlemektedir. Bu işlemde sülfürlü mineraller herhangi bir ara ürün oluşmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir. (II) Dolaylı bakteriyel liç işleminde, sülfürlü mineraller ile birlikte bulunan piritin bakteriyel oksidasyonundan oluşan ferrik iyonları (Fe^{+3}), metal sülfürleri oksitleyici olarak görev yapmaktadır. Dolaylı bakteriyel liç işleminde oluşan elemental sülfür bakterilerin etkisiyle sülfata dönüşmekte ve H_2SO_4 oluşmaktadır. Böylelikle bakterilerin gelişimi için gerekli olan pH seviyesi korunmaktadır.

Sand vd. (2001) direkt ve indirekt oksidasyon mekanizmaları ile ilgili olarak aşağıdaki tepkimeleri örnek olarak vermişlerdir (Tepkime 3–7):

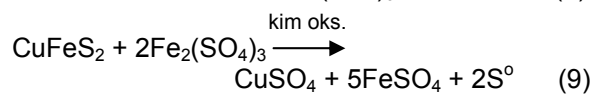
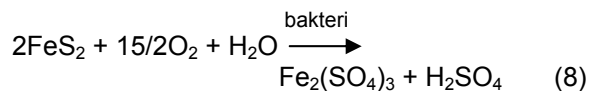
Doğrudan oksidasyon:

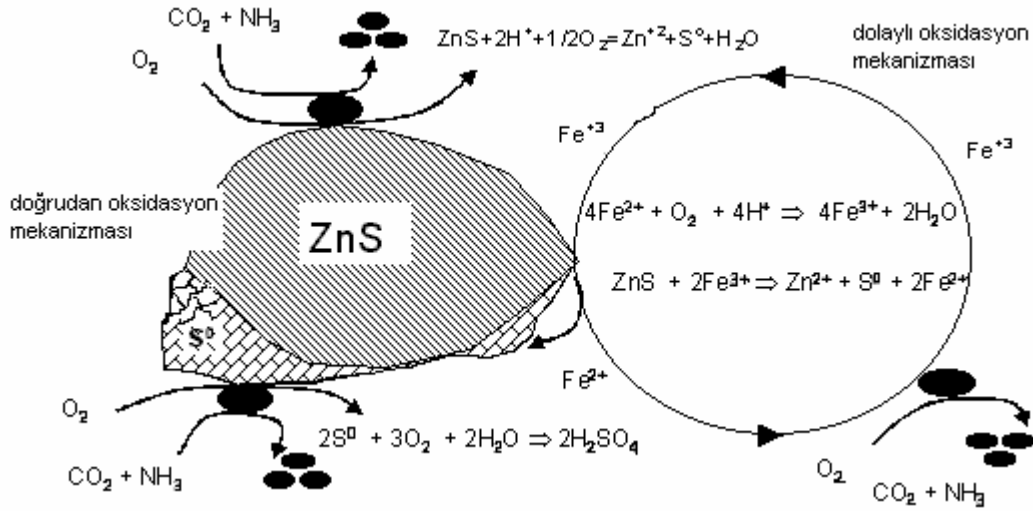


Dolaylı oksidasyon:



En önemli bakır minerali olan kalkopiritin oksidasyonu dolaylı bakteriyel liçe bir örnektir. Bu proseste, bakır minerali bakterilerin varlığında aşağıdaki gibi çözündürülür (Tepkime 8–9) (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000).





Şekil 1. Sfaleritin biyoliç mekanizması (Anon (c), 2005)

Bu iki mekanizmaya ilave olarak galvanik etkileşme ve asidik etkileşme mekanizmaları da bakteriyel oksidasyona katkıda bulunmaktadır. Ancak doğrudan ve/veya dolaylı oksidasyon mekanizmaları biyooksidasyon işlemine egemen olduklarından (Sand vd, 2001) bu iki mekanizmadan burada bahsedilmemiştir.

Şekil 1'de sfaleritin (ZnS) biyoliç sistemi gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, doğrudan bakteriyel oksidasyon mekanizmasında bakteri ile sfalerit arasında fiziksel bir temas gerçekleşmekte ve herhangi bir ara ürün oluşmaksızın oksitlenmektedir. Mineralin sülfür kısmı ise bakterilerin etkisi ile sülfata oksitlenmektedir. Dolaylı oksidasyon mekanizmasında ise bakteriler ferröz demirin (Fe^{+2}) ferrik demire (Fe^{+3}) oksidasyonunda katalizör etki göstermekte, sfalerit ise ferrik iyonları tarafından bakterilerin etkileşimi olmaksızın sadece bir kimyasal mekanizma tarafından liç edilmektedir. Bu kimyasal tepkime sonucu oluşan Fe^{+2} ve elemental sülfür ise bakterilerin etkisi ile Fe^{+3} ve sülfata oksitlenmektedir. Sfaleritin bakteriyel oksidasyon tepkimelerinde gereksinim duyulan O_2 ve bakteriler için gereken CO_2 ve çeşitli besinler de liç mekanizmasında yer almaktadır.

Karıştırmalı tank biyoliç sistemlerinde, bakteriler çözülmüş metaller ve liç artıkları ile ortamı terk etmektedir. Ortamdaki bakteri konsantrasyonunu belirli değerlerde tutmak, mikroorganizmaların çoğalma oranlarının yeterli olması ile mümkün olacaktır. Bakterilerin ortamda çoğalmaları ise metal konsantrasyonu, besin ilavesi, CO_2 ilavesi,

oksijen derişimi, pH, sıcaklık, bakteri öldüren toksinlerin varlığı, katı oranı ve karıştırma hızı gibi faktörlerden etkilenmektedir. İlave olarak ferrik iyonu sağlanması için ortamda yeterli demir sülfür türlerinin varlığı gerekmektedir (Anon (c), 2005).

2.3 Mikroorganizmaların Faaliyetini Etkileyen Faktörler

Biyooksidasyon işleminin meydana geldiği ortamın fizikokimyasal şartları (sıcaklık, pH, redox potansiyeli, oksijen ve karbon dioksit içeriği, besinler vb.), ortamın mikrobiyolojik şartları (mikrobik farklılıklar ve aktiviteler, bakteri popülasyonu, bakteri dağılımı vb.), oksidasyona maruz kalan minerallerin özellikleri (mineral tipi, yapısı ve dağılımı, tane boyutu, yüzey alanı, yüzey özellikleri, porozite vb.) ve işlem şartları (işlemin tipi (yerinde, yığın veya karıştırmalı tank), pülpün katı oranı, karıştırma hızı, yığın geometrisi vb.) bakteriyel oksidasyonda etkili olan faktörlerdir. Aşağıda bu önemli parametrelerden bazıları kısaca açıklanmıştır. Bu konu ile ilgili daha geniş bilgiye Seifelnassr ve Abouzeid (2000), Spencer (2001), Brierley ve Briggs (2002) ve Brandl (2005)'in çalışmalarında yer verilmiştir.

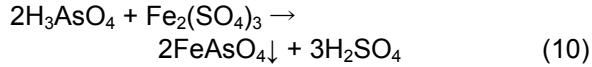
Sıcaklık: Bölüm 2.1'de bahsedildiği üzere, her bakteri grubunun etkin olduğu bir sıcaklık aralığı bulunmaktadır ve bu nedenle sıcaklık biyooksidasyonu açık bir şekilde etkilemektedir. Genel olarak kimyasal tepkimeler daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ilerlemektedir. Teorik olarak sıcaklıktaki $10^{\circ}C$ 'lik bir artış tepkime hızını

iki kat arttırmaktadır (Brierley ve Briggs, 2002). Bu nedenle biyooksidasyon devreleri her bir bakteri grubu için belirli olan sıcaklık aralığında olmak koşuluyla, bakteri için uygun olan en yüksek sıcaklık değerinde çalıştırılırlar. Sülfürlü refrakter yapıları değerli metallerin yığın liç işleminde sıcaklığın yükseltilmesi ile altın kazanım oranı, kireç veya siyanür tüketimi artmaksızın ilerlemektedir.

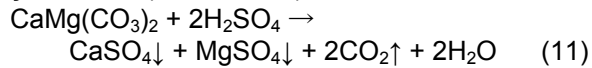
pH: Biyooksidasyonda önemli tüm bakteriler asidofilik özelliktedir ve en uygun performansları pH 1.2–2.3 aralığında gösterirler. pH 2.5'dan daha büyük olursa çözülebilir demir hidrolize olmakta ve çökelmektedir. Bu ise bakterilerin enerji kaynağı olan (Fe⁺²) ve sülfürlü minerallerin oksitleyicisi (Fe⁺³) miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Ortamın pH değeri baskın bakteri türünü belirlemede ve oksidasyon tepkimelerini etkilemektedir. Helle ve Onken (1987) piritin pH 1.5'da liç işleminde *Leptospirillum ferrooxidans*'ın *Thiobacillus ferrooxidans*'ın yerine geçtiğini, pH 1.5–2.3'e yükseldiğinde ise *Thiobacillus ferrooxidans*'ın baskın bakteri olduğunu belirtmektedir.

Bazı sülfür minerallerinin oksidasyon tepkimeleri asit oluştururken, birtakım ikincil tepkimeler ile ortamın asitlik derecesi etkilenmektedir. Bu ikincil tepkimelere örnekler Tepkime 10 ve 11'de verilmiştir. İşletmelerde pH değeri sönmüş kireç (Ca(OH)₂) veya kireçtaşı (CaCO₃) ilavesi ile kontrol altında tutulmaktadır. Tanklara kireçtaşı ilavesi ile aynı zamanda bakteriler için gerekli olan CO₂ de ortama verilmiş olur.

Ferrik arsenatın çökmesi (asit üretimi):



Karbonatların, örneğin dolomitin asidik çözünmesi (asit tüketimi)



Redoks Potansiyeli: Bakterilerin biyoliç mekanizmasında en önemli noktalardan biri ortamın redoks potansiyelidir. Fe⁺²'nin oksidasyonu (Fe⁺³/Fe⁺² oranının büyümesi) artan redoks potansiyeli ile yükselmektedir. Bu potansiyel değeri hedef sülfürlü minerallerin oksitlenebilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Bunun için ise cevher yapısında gereken miktarda çözülebilir demir bulunmalıdır. Hedef sülfürlü minerallerin oksidasyonu Fe⁺³

tüketmekte ve bunun sonucunda ortamda Fe⁺² konsantrasyonu yükseldiğinden redoks potansiyeli düşmektedir. Redoks potansiyelinin düşmesine engel olmak amacıyla, işletme şartları Fe⁺²'nin mikroorganizmalar tarafından geri oksitlenmesi için elverişli olmalıdır. Karıştırmalı tanklarda yüksek redoks potansiyelinin oksidasyon işlemi süresince sağlanması için, ortamda bakterilerin ihtiyaç duyduğu her şeyin (O₂, CO₂, asidik şartlar, besinler, en uygun sıcaklık değeri vb.) optimum değerlerde olması gerekmektedir. Rawlings vd. (1999) redoks potansiyelinin düşük olması durumunda *Thiobacillus ferrooxidans*'ın daha hızlı büyüme oranına sahip olmalarından dolayı ortama egemen olacaklarını, potansiyel değerinin Fe⁺³/Fe⁺² oranının artmasına bağlı olarak yükselmesi durumunda ise *Leptospirillum ferrooxidans*'ın Fe⁺²'ye olan daha yüksek eğiliminden dolayı ortama egemen olacağını belirtmektedir.

Oksijen: Bakterilerin katalizör etki yaptığı redoks tepkimelerinde açığa çıkan elektronları aldığı için oksijene gereksinim duyulmaktadır. Tanklara verilen toplam oksijenin kullanılan miktarına oranını belirten O₂ kullanım verimi karıştırmalı tanklarda %30–40, yığın işleminde ise %20–30 dur. Karıştırmalı tanklarda çözünmüş oksijen seviyesi tankın üst kısımlarında yaklaşık 2 mg/L olmalıdır. Bu seviye hidrostatik basınçtan dolayı tankın alt kısımlarında daha yüksektir. Bu seviyeden daha düşük oksijen miktarlarında oksidasyon hızı yavaşlamaktadır.

Karbon Dioksit: CO₂ organizmaların proteinler, DNA, karbonhidratlar vb. gibi hücrel bileşiklerini yapabilmeleri için gerekli karbonun sağlanmasında kullanılır. CO₂ oksidasyon için ortama verilen havadan veya tanklara pH kontrolü amacıyla verilen kireçtaşından sağlanmaktadır.

Besinler: Bakterilerin tümü amino asitler, DNA ve diğer bileşiklerin oluşumu ile gelişmelerine destek olması açısından amonyum (NH₄⁺) ve fosfat (PO₄⁻³) iyonları ((NH₄)₂SO₄ ve H₃PO₄ formunda ilave edilir) ve bazı eser elementlerine ihtiyaç duyarlar. Mg⁺², K⁺ vb. gibi gerekli eser elementleri genelde cevher veya konsantrede bol miktarda bulunmaktadır. NH₄⁺ ve PO₄⁻³ iyonları karıştırmalı tank sistemine ilave edilirken, NH₄⁺ yığın işlemlerinde bazen kullanılır. K⁺ çoğu tank kullanılan tesislerde hidroksit, sülfat veya fosfat formunda ortama verilir.

Tane Boyutu: Genel olarak tane boyutu düştükçe oksidasyon hızı artmaktadır. Bununla birlikte, karıştırmalı tank sistemlerinde küçük taneler pülpün görünür viskozitesini yükseltmekte ve oksijenin transfer oranını düşürmektedir. Karıştırmalı tank sistemlerinde %80'i 53–75 µm den ince olan tane boyutu ideal olarak kabul edilmektedir. Yığın sisteminde ise kırma boyutu, sülfürlü tanelerin oksitlenmesine olanak verecek boyutta olmalıdır.

Sülfür Tanelerinin Yüzey Özellikleri: Bakteriler ve reaktifler (Fe^{+3} , H_2SO_4 ve besinler) oksidasyonun başlayabilmesi için mineral yüzeyi ile temas etmelidir. Yüzeyde eğer oksitli tabaka varsa veya yüzey flokülant tabakası ile kaplanmış ise temas mümkün olmamaktadır. Yüzey kaplanmasının etkisini en aza indirmek için, kısmen oksitlenmiş konsantrelerin ve flotasyon konsantrelerinin tekrar öğütülmesi işlemi uygulanmaktadır. Tüm cevherin yığın işlemine tabi tutulduğu sistemlerde ise öğütme işlemi uygulanmadığı için, yığınlardaki oksidasyon süresinin karıştırmalı sistemlere göre daha yüksek olması doğaldır.

Katı Oranı: Karıştırmalı tank sistemlerinde pülpün katı oranı, oksijenin gaz fazından su fazına aktarım oranını etkilemektedir. Oksijen ve karbon dioksitin aktarım oranının sınırlandırılmasının önüne geçilmesi için, çoğu karıştırmalı oksidasyon sistemleri %20 veya daha düşük katı oranında çalıştırılmaktadır. Deng vd. (2000) düşük tenörlü refrakter altın cevherleri ile yaptıkları araştırmada katı oranının oksidasyon hızını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Demir ve arseniğin liç oranı katı oranındaki artış ile birlikte düşmüştür. Katı oranının %10 dan %20 ye yükseltilmesi durumunda arseniğin liç oranı sırasıyla %70 seviyelerinden %25 değerlerine düşmüştür.

2.4. Teknolojik Uygulamalar ve Kullanıldığı Tesisler

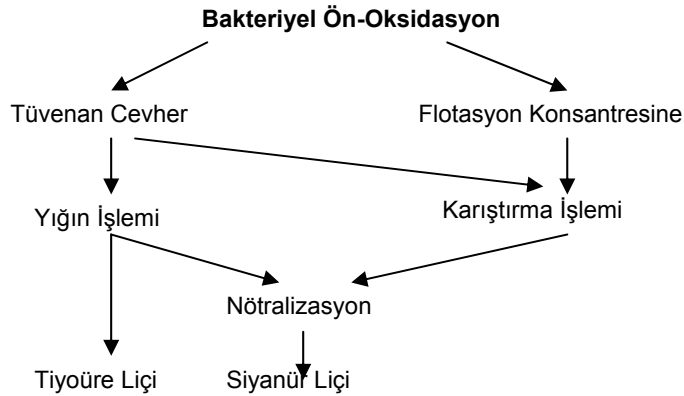
Biyooksidasyon yöntemi tüm cevhere veya konsantreye uygulanan olmak üzere ikiye ayrılabilir (Holder vd, 2002). Biyolojik ön hazırlama ile altın kazanımında izlenebilecek yollar Şekil 2'de verilmiştir.

Tüm cevhere uygulanan sistem yerinde liç, yığın liç veya karıştırma liç şeklinde olabilir. Yerinde liç işlemi yüksek geçirgenlikli cevher ve düşük geçirgenlikli yan kayaç gibi çok özel bazı cevher yapılarına ihtiyaç duyduğundan, verim oranının

düşük olmasından ve uzun zamana gereksinim duyulmasından ötürü kullanımı oldukça sınırlıdır. Sülfürlü refrakter yapıda değerli metallere yığın liç prosesi Newmont Madencilik Şirketi (BIOMILL teknolojisi) tarafından patenti alınmıştır (Brierley ve Hill, 1993, 1994 ve 1998) ve günümüzde Nevada'da (ABD) işletme çapında uygulanmaktadır. Geçirimsiz ve eğimli taban üzerinde ve belirli boyuta kırılan cevherle oluşturulan yığınların çözelti ve hava geçirgenliğinin yeterli olması için, kırma işleminin tane boyutuna ve ince malzeme oluşumuna dikkat edilmelidir. Newmont Prosesi'nde yığınlar oluşturulmadan önce cevherin tanklarda veya havuzda bakteri ile karışımı ile ince malzemenin iri taneler üzerine yapışması sağlanmakta ve aynı zamanda cevher asitleştirilmektedir. Böylelikle bakterilerin yığın içerisindeki dağılımı sağlanıp, en üst derecede sayı ve performans ulaşma zamanı ve dolayısıyla liç zamanı düşürülmektedir (Brierley ve Briggs, 2002). Tüm cevherin öğütülüp karıştırmalı biyooksidasyona tabi tutulması yöntemi, cevher içerisindeki değerli metal miktarının tesisin yatırım ve işletme maliyetini karşılayabilecek değerlerde olduğu zaman uygulanmaktadır. Büyük boyutlu karıştırma tanklarına olan gereksinim, bu prosesin uygulanmasını sınırlamaktadır.

Konsantreye uygulanan sistem karıştırma liç veya yığın liç şeklinde olabilir. Karıştırma liçinde öğütülmüş cevher ya içersine hava verilen ve mekanik olarak karıştırılan tanklarda ya da hava ile karıştırılan pachuca reaktörlerinde oksidasyona maruz bırakılır. Bu sistemin avantajları; oksidasyon kinetiğinin yerinde liç ve yığın liçine oranla yüksek olması, daha düşük tank hacimleri kullanılmasından dolayı ucuz olmasıdır. Ancak oksidasyon öncesinde konsantre devresine gereksinim duyulmaktadır (Holder vd, 2002). Bu sistem ilk olarak 1986 yılında Güney Afrika'daki Fairview altın madeninde sülfürlü refrakter altın flotasyon konsantrisinin ön iyileştirilmesinde, Edwards kavurma tesisi ile paralel olarak uygulanmıştır. 1991 yılında kavurma ünitesi devreden çıkartılmış ve ön iyileştirme yöntemi olarak tamamen biyooksidasyon metodu kullanılmaya başlanmıştır. Tesiste 4 gün'lük oksidasyon süresi sonunda %94 Au kazanım oranına ulaşılmaktadır (Aswegen ve Marais, 1999).

Günümüzde sülfürlü refrakter altın ve baz metal konsantrelerinin karıştırmalı tanklarda biyooksidasyon yöntemi ile ön hazırlanmasında BIOX® prosesi, BacTech prosesi ve BRGM



Şekil 2. Biyooksidasyon ile ön hazırlama işlemlerinde izlenebilecek yollar (La Brooy vd, 1994)

Çizelge 2. Karıştırmalı Tank Biyooksidasyon Yöntemi Kullanılan İşletmeler (Brierley ve Briggs, 2002)

| Tesis | Kapasite (t kons./gün) | Kullanılan Teknoloji | İşletmeye Geçiş |
|----------------------------|--|----------------------|-----------------|
| Fairview, Güney Afrika | Başlangıç 10 Artırım 35 (1991) Artırım 40 (1994) | BIOX® | 1986– |
| Sao Bento, Brezilya | Başlangıç 150 Artırım (1994 ve 1997) | BIOX® | 1990–* |
| Harbour Lights, Avustralya | 40 | BIOX® | 1992–1994** |
| Wiluna, Avustralya | 115 Artırım 158 (1995-1996) | BIOX® | 1993– |
| Sansu, Gana | 720 Artırım 960 (1995) | BIOX® | 1994– |
| Youanmi, Avustralya | 120 | BacTech | 1994–1998*** |
| Tamboraque, Peru | 60 | BIOX® | 1999– |
| Kasese, Uganda | 250 | BRGM | 1999– |
| Beaconsfield, Avustralya | ~70 | BacTech | 2000– |
| Laizhou, Çin | ~100 | BacTech | 2001– |
| Pering, Güney Afrika | (300 m ³ tank) | BioCOP® | 2001– |

*BIOX tesisi enerji tasarrufundan dolayı kapatıldı **cevher bitti ***yüksek madencilik maliyetlerinden dolayı işletme durduruldu

prosesi olmak üzere 3 adet teknoloji kullanılmaktadır. Dünyada bu teknolojilerin kullanıldığı toplam 11 adet işletme Çizelge 2’de gösterilmiştir. Bunlardan 9 adedinde sülfürlü refrakter altın konsantreleri işlenirken (BIOX® ve BacTech prosesi ile), Kasese tesisinde BRGM prosesi ile piritli artıklardan kobalt biyoliç yöntemi ile kazanılmaktadır. Pering tesisinde ise Billiton Ltd. tarafından geliştirilen BioCOP® teknolojisi ile işletme ölçeğinde dünyada bir ilk olarak kalkopirit konsantresi biyooksidasyona tabi tutulmaktadır.

BIOX® prosesi GENCOR Proses Araştırma Şirketi tarafından geliştirilmiş, ilk olarak Fairview altın madeninde uygulanmış ve sonraki uygulamaları Çizelge 2’de verilen işletmelerde olmuştur. Bu proseste mezofilik bakteri kültürünün karışımı kullanılmakta ve 40–45°C sıcaklık aralığında çalışılmaktadır. BIOX® teknolojisi Gold Fields Ltd şirketine transfer olmuş ve günümüzde teknoloji Billiton Proses Araştırma Şirketi tarafından işletilmektedir (Anon (d), 2005).

BacTech prosesi merkezi Avustralya'da bulunan aynı adı taşıyan şirket tarafından orta derecede termofilik bakteri kültürünün kullanıldığı bir yöntemdir. İlk uygulaması 1994 yılında Avustralya'daki Youanmi madeninde sülfürlü refrakter altın konsantreleri üzerinde olmuştur. Bu tesiste orta derecede termofilik bakteri kullanılmaktaydı ve 50°C'de işletilmektedir. 1997 yılında Mintek Şirketi (Güney Afrika) ile biyoliç teknolojisini birleştirmiş ve BacTech/Mintek prosesi olarak isim değiştirmiştir. Sonraki tesisler Beaconsfield (Avustralya) ve Laizhou (Çin) de kurulmuş ve bu tesislerde mezofilik bakteri kültürü kullanılmaktadır (Anon (e), 2005).

GeoBiotics, LLC patentli GEOCOAT® prosesinde (Harvey vd, 2002) sülfür flotasyon konsantresi veya gravite konsantresi yığın içine tabi tutulmaktadır. Elde edilen konsantre bakteriler ile tankta karıştırılmakta ve yığın malzemesi olarak kullanılan maden artığı, çakıl veya diğer uygun bir materyal üzerine kaplanmaktadır. Bu kaplama işlemi yığın malzemesinin elavatorlerden yığın sahasına dökülmesi esnasında, konsantre pülpünün yığın malzemesi üzerine püskürtülmesi şeklinde olmaktadır. 5–20 mm boyutundaki yığın malzemesi kullanıldığından dolayı liç prosesi için gerekli yığın geçirgenliği sağlanmaktadır. Oksidasyon için gerekli oksijen yığın tabanından verilmektedir (Shuey, 1999). Bu teknoloji ile 45–90 günlük biyooksidasyon süresinden sonra %98 oranında altın kazanım değerlerine ulaşılabilirdiği bildirilmektedir. Yöntem 2003 yılından itibaren Afrika Pioneer Madencilik'in Güney Afrika'daki Agnes Madeni'nde uygulanmaya başlanmıştır. Yöntemin; kavurma, basınçlı oksidasyon ve karıştırmalı tank biyooksidasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, yatırım maliyetinde %84, işletme maliyetinde %60 daha ucuz olduğu, düşük ve yüksek tenörlü cevherlere uygulanabildiği, hızlı tesis kurulumu, tesis ve ekipmanlardaki basitlik vb. gibi üstünlükleri olduğu belirtilmektedir (Anon (f), 2005).

Şekil 3'de refrakter sülfür flotasyon konsantresine uygulanan mekanik karıştırmalı BIOX® biyooksidasyon prosesinin akım şeması verilmiştir. Yöntemde flotasyon konsantresi %80'i -75 µm olacak şekilde öğütülmektedir. Oksijenin kütle transfer oranı üzerine olan belirgin etkisinden dolayı katı oranı dağıtıcıda %20 olacak şekilde otomatik olarak ayarlanır. Dağıtıcıya aynı zamanda besinler de verilmektedir.

Oksidasyon işlemi eşit boyuttaki paralel çalıştırılan birincil oksidasyon tanklarında ve seri çalıştırılan ikincil oksidasyon tanklarında gerçekleştirilmektedir. Sülfür oksidasyonunun %50-70'i primer tanklarda gerçekleştirilmektedir. Bu aşamada toplam alıkonma süresi cevher mineralojisine bağlı olmakla birlikte 4–6 gün arasındadır. Oksidasyon reaksiyonu için gerekli oksijen tankların tabanından verilmektedir. Sülfür minerallerinin oksidasyonu ekzotermik bir tepkime olduğundan, pülp sıcaklığını 40-45°C arasında tutmak için tanklar soğutulmaktadır.

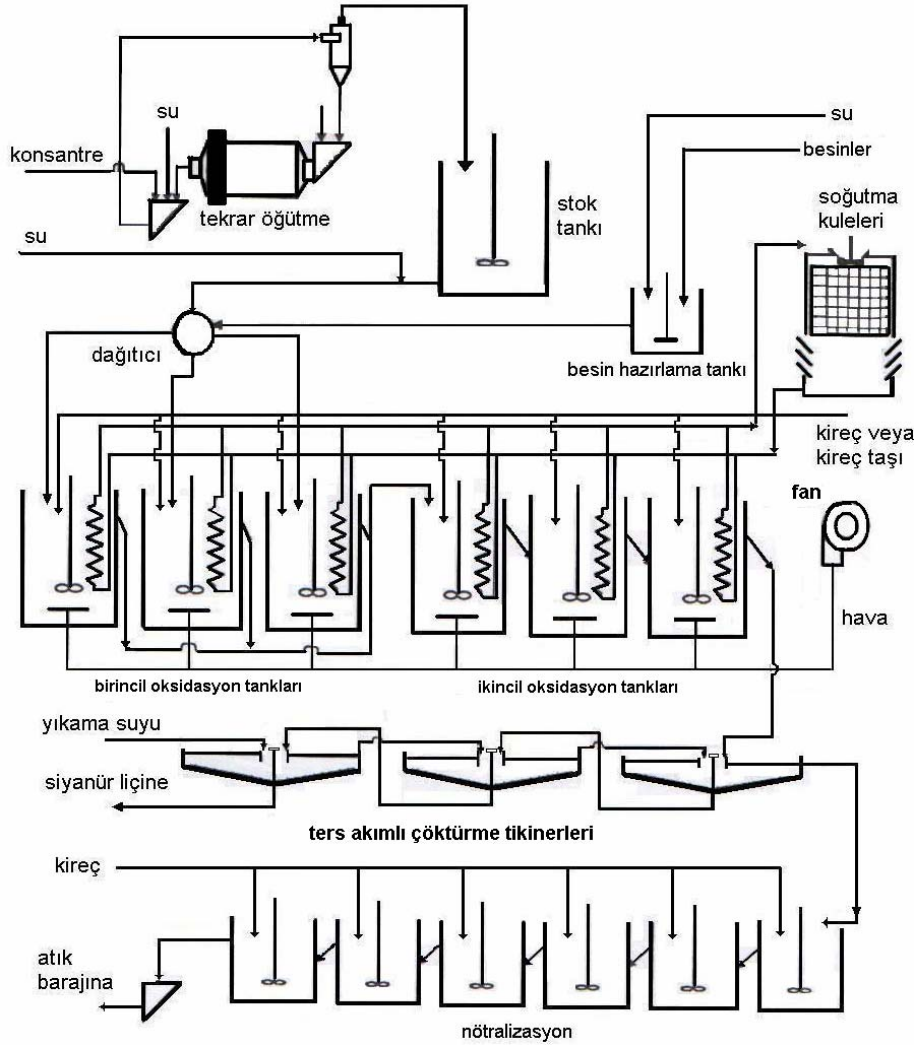
Cevherin mineralojisi prosesin asit oluşturan veya tüketen tip olduğunu belirlemektedir. Şöyle ki, pirit oksidasyonu sülfürik asit oluştururken, arsenopirit ve pirotit oksidasyonunda asit tüketilmektedir. Oksidasyon tanklarındaki pH değeri sülfürik asit, kireç veya kireç taşı ile 1.2–1.8 arasında tutulmaktadır.

Oksidasyon tanklarında oksitlenen ürün siyanür liçi öncesinde ters akımlı çöktürme sistemiyle çalışan tikinerlerde yıkanır. Çözünmüş demir, arsenik, sülfatlar vb. içeren ilk tikinerin üst akımı nötralizasyon ünitesine gönderilir.

3. SONUÇ

Günümüzde dünya altın üretiminin 1/3'ü refrakter olarak nitelendirilen altın yataklarından gerçekleştirilmekte ve bu oran yüzeye yakın oksitlenmiş altın yataklarının tüketilmesi ile hızla artmaktadır. Bu nedenle geleneksel bir proses olarak kullanılan siyanür liçi öncesinde, ekonomik ve çevresel açıdan güvenilir ön iyileştirme metotları ile refrakter altın cevherlerinin hazırlanması, gittikçe artan bir şekilde önemli hale gelmektedir.

Refrakter altın cevherlerinin ön iyileştirilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kavurma, basınçlı oksidasyon ve biyooksidasyon yöntemleridir. Bunlardan biyooksidasyon yönteminin; yüksek sıcaklık ve basınca gereksinim duyulan ekipmanlara ihtiyaç duymaması, çevreye zararlı bileşikler oluşturmaması, gerek ilk yatırım, gerekse işletme maliyetinin diğer yöntemlere göre daha düşük olması önemli avantajları arasında gözükmektedir. Refrakter altın cevherlerinin biyooksidasyon yöntemi ile herhangi bir ön konsantrasyon işlemine gerek duyulmaksızın ucuz bir şekilde iyileştirilebilmesi, prosesin



Şekil 3. Karıştırma sistemli biyooksidasyon yöntemi akım şeması (Aswegen ve Marais, 1999)

gelecekte daha önemli hale geleceğinin göstergesidir.

Yöntemin endüstriyel çapta daha geniş kullanımını engelleyen en önemli dezavantajı yeterli verim değerlerine ulaşılabilmesi için günler ve hatta haftalarca süren oldukça yavaş oksidasyon hızıdır. Biyolojik oksidasyon zamanının kısaltılması teknolojinin yayılması için anahtar durumundadır. Deng vd. (2000) tarafından düşük tenörlü refrakter sülfürlü altın cevherinin biyolojik oksidasyon hızının artırılması için yapılan çalışmada, bakteri kültürü ortamı üzerine manyetik alanın etkisi, bazı surfektantların ve metal iyonlarının (Ag^+ , Bi^{+3} , Co^{+2} ve Hg^{+2}) etkisi araştırılmıştır. %60 arsenik oksidasyon oranı için, oksidasyon zamanı cevher

üzerine adapte edilen *Thiobacillus ferrooxidans* ile 83 saat, manyetik ortamda 90 saat, surfektantlar ile 98 saat ve Ag^+ iyonları ile 100 saat kısaltılmıştır. Bu parametrelerin kombinasyonu durumunda oksidasyon zamanı 120 saat kısaltılmıştır. Oksidasyon hızının artırılması için laboratuvar ve pilot çapta daha kapsamlı çalışmaların yapılması, sanayi ölçeğe uygulamalarının araştırılması, biyooksidasyon prosesinin dünya çapında standart bir ön iyileştirme yöntemi olarak kullanımında etkili olacaktır.

Mezofilik ve orta derecede termofilik bakteriler işletme çapında kullanılan bakteri gruplarıdır. Bunlardan mezofilik bakteri grubunun üyeleri olan *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus*

thiooxidans en yaygın kullanılan bakteri türleridir. Bakterilerin varlıklarını devam ettirmeleri ve üremeleri için gerekli olan belirli sıcaklık ve pH değerinin korunması, faaliyetleri için ihtiyaç duyulan O₂ ve CO₂ in ortamda yeterli miktarlarda bulunması ve gelişmelerine destek olacak besinlerin hazır bulunması prosesin başarı açısından gereklidir.

Günümüzde sülfürlü refrakter altın konsantrasyonlarının karıştırmalı tanklarda biyooksidasyon yöntemi ile ön hazırlanmasında BIOX® ve BacTech/Mintek patentli teknolojiler kullanılmaktadır. Günümüzde karıştırmalı tank biyooksidasyon yöntemi kullanılan faal altın işletmelerinin sayısı 7'dir. Bunlardan 5'inde BIOX® teknolojisi kullanılırken 2 tanesinde BacTech/Mintek teknolojisi kullanılmaktadır. Tüm cevhere uygulanan yığın liçi prosesi (BIOMILL teknolojisi) günümüzde Nevada'da (ABD) işletme çapında uygulanmaktadır. Ayrıca geliştirilen GEOCOAT® prosesi ile sülfür flotasyon konsantrasyonu veya gravite konsantrasyonu yığın liçine tabi tutulmaktadır. Yöntemin işletme çapta uygulaması Güney Afrika'daki Agnes Madeni'nde bulunmaktadır. Gelecekte altın üretiminin düşük tenörlü ve rezervi büyük refrakter altın cevherlerinden gerçekleştirileceği düşünülürse, bu yatakların iyileştirilmesinde, GEOCOAT® prosesinin karıştırmalı tank biyooksidasyon sistemine göre gerek ilk yatırım ve gerekse işletme maliyeti açısından önemli avantajlara sahip olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Anon(a), 2004; "Refractory Gold-Bacox™" <http://www.mintek.co.za>

Anon (b) 1994; "Baby Bio Grows Up", WME-World Mining Equipment, November, 13-14.

Anon (c), 2005; "Creating Value Through Innovation Biotechnology in Mining", <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mpem/2000>,

Anon (d), 2005; <http://www.bhpbilliton.com>

Anon (e), 2005; "Technical Summary of Bioleaching and BacTech Processing", <http://www.bactech.com>

Anon (f), 2005; <http://www.geobiotics.com>

Aswegen, P.C. ve Marais, H.J. 1999; "Advances in the Application of the BIOX Process for Refractory Gold Ores", Minerals and Metallurgical Processing, Vol.16, No.4, November 1999, 61-68.

Brandl H. 2005; "Microbial Leaching of Metals", Zürich, Switzerland. <http://www.infomine.com>

Brierley L.C., 1995; "Bacterial oxidation: master key to unlock refractory gold ores?", Engineering & Mining Journal, May 1995.

Brierley L.C. ve Briggs A.P., 2002; "Selection and Sizing of Biooxidation Equipment and Circuits", Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control, Edited by Andrew L. Mular, Doug N. Halbe, Derek J., published by SME.

Brierly, J.A. ve Hill D.L. 1933; U.S. Patent No.5,246,486. 21 September.

Brierly, J.A. ve Hill D.L. 1933; U.S. Patent No.5,332,559. 26 July.

Brierly, J.A. ve Hill D.L. 1933; U.S. Patent No.5,834,292. 10 November.

Crundwell F.K. 1995; "The Prediction of the Bioleaching of Refractory Gold Ores in a Continuous Plant from the Batch Data", In:Holmes D.S., Smith R.W. (Eds.), Mineral Bioprocessing, 2, 17-39.

Deng T.L., Liao M.X., Wang M.H., Chen Y.W. ve Belzile N. 2000; "Investigation of Accelerating Parameters for the Biooxidation of Low Grade Refractory Gold Ores", Minerals Engineering, 13, (14-15), 1543-1553.

Fernandez R.R., Sohn H.Y. ve Levier K.M. 2000; "Process for Treating Refractory Gold Ores by Roasting Under Oxidizing Conditions", Minerals and Metallurgical Processing, 17, (1), February 2000, 1-6.

Gudyanca F.P., Mahlangu T., Roman R.J., Mungoshi J. ve Mbeve K. 1999; "An Acidic Pressure Oxidation Pre-Treatment of Refractory Gold Concentrates From the Kwekwe Roasting Plant, Zimbabwe", Minerals Engineering, 12, (8), 863-875.

Harvey T.J., Van Der Merwe W., ve Afewu K. 2002; "The Application of the Geocoat

Biooxidation Technology for the Treatment of Sphalerite at Kumba Resources' Rosh Pinah Mine", *Minerals Engineering*, **15**, (8), 823-829.

Hell, U. ve Onken, U 1987; "Continous Bacterial Leaching of a Pyritic Flotation Concentrate by Mixed Cultures", *Biohydrometallurgy*.

Holder N, Stanek T., ve Todd H. 2002; "Types of Bioleaching Tecnologies Available", <http://www.infomine.com>

La Brooy S.R., Linge H.G. ve Walker G.S. 1994; "Review of Gold Extraction From Ores", *Minerals Engineering*, **7**, (10), 1213-1241.

Lacey, D.T. ve Lawson, F. 1970; "Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Acid Ferrous Sulfate by the Bacterium *Thiobacillus Ferrooxidans*", *Biotechnol. Bioeng.* 12:29.

Norris, P.R. 1997; "Thermophiles and Bioleaching", *Biomining Theory, Microbes and Industrial Processes*, ed. D.E.Rawlings, Chapter 12.

Rawlings, D.E., Tributsch H., ve Hansford G.S. 1999; "Reasons why *Leptospirillum* like Species Rather than *Thiobacillus Ferrooxidans* are the Dominant Iron Oxidizing Bacteria in many Commercial Processes for the Biooxidation of Pyrite and Related Ores", *Microbiology* 145:5.

Sand, W., Gehrke, T., Jozsa P.G., ve Schippers, A. 2001; "Bio chemistry of bacterial leaching:direct vs. indirect bioleaching", *Hydrometallurgy* 59 2001 159-175

Seifelnassr A. A. S., Abouzeid A. Z. M. 2000; "New Trends in Mineral Processing: Exploitation of Bacterial Activities", *Ore Dressing*, 2000 ISSUE 4. 18-41.

Spencer, A.P. 2001; "Influence of Bacterial Culture Selection on the Operation of a Plant Treating Refractory Gold Ore", *Int. J. Miner. Process.* **62**, 217-229.

Shuey S.A. 1999; "Bioleaching: The Next Era in Refractory Mineral Processing", *Engineering and Mining Journal*, May 1999.

Uboldini S., Veglio F., Beolchini F., Toro L. Ve Abbruzzese C. 2000; "Gold Recovery From a Refractory Pyrrhotite Ore by Biooxidation", *Int. Journal of Min. Processing*, **60**, (3-4), December 2000, 247-262.