

METAL KAZANIMINDA BAKTERİYEL LİÇ MEKANİZMALARI

Mechanisms of Bacterial Leaching in Metal Recovery

Ata AKÇIL^(*)
Hasan ÇİFTÇİ^(**)

ÖZET

Minerallerin bakteriyel liçi, sülfürlü cevherlerinin işlenmesinde basit, etkili ve çevresel açıdan uyumlu bir teknolojidir. Bu yöntem, bakır, altın ve uranyumun kazanımı için endüstriyel ölçekte son 25 yıldan bu yana başarıyla uygulanmaktadır. Bakteriyel liç prosesinin ekonomikliği ve etkinliği büyük ölçüde bakterilerin aktivitesine, cevherin mineralojik ve kimyasal bileşimine bağlıdır. Bakteriyel liç, özellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakterilerin faaliyetlerine dayanmaktadır. Bu tür bakteriler, liç ortamında gerçekleşen bir seri biyolojik ve kimyasal oksitleme tepkimeleri ile metal bileşiklerini suda çözünen metal sülfatlara dönüştürmektedirler. Bu bakterilerin asidik maden sularından izole edilmesinden bu yana, liç sistemlerinde sülfürlü minerallerin oksitlenmesi/liçi ile ilgili olarak iki çözünme mekanizması (doğrudan ve dolaylı bakteriyel liç mekanizması) tartışılmaktadır. Sülfürlü cevherlerin bakteriyel liç mekanizmalarının tam olarak anlaşılması, bakteriyel liç tesislerinin tasarımını ve işletilmesini önemli şekilde geliştirmektedir. Bu makalede, metallerin kazanımında farklı tipteki liç mekanizmalarının önemi ve uygulama hususları özellikle bakır, kurşun, çinko ve nikel mineralleri için incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bakteriyel Liç, Sülfürlü Cevherler, Biyoteknoloji.

ABSTRACT

Bacterial leaching of minerals is a simple, effective and environmental by benign technology in the treatment of sulphidic ores. This method has been successfully applied for the recovery of copper, gold and uranium in commercial scale for the past 25 years. Efficiency and cost-effectiveness of the bacterial leaching process depend mainly on the activity of bacteria and mineralogical and chemical composition of the ores. Bacterial leaching is based on the activity of mesophilic iron- and/or sulphur-oxidizing bacteria, notably *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. These bacteria oxidize metal compounds to water soluble metal sulphates by a series of biological and chemical oxidation reactions occurring in leaching medium. After the isolation of above bacteria from acidic mine drainage waters, two oxidation mechanisms (direct and indirect bacterial leaching) have been discussed as related to oxidation/leaching of sulphidic ores in leaching systems. Fully understanding the bacterial leaching mechanisms of sulphidic ores improves the design and operation of bacterial leaching plants. In this article, the importance of various leaching mechanisms employed for metal recovery and their application aspects are critically reviewed with emphasis on copper, lead, zinc and nickel minerals.

Keywords: Bacterial Leaching, Sulphidic Ores, Biotechnology.

^(*) Doç.Dr., S.D.Ü., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Isparta, ata@mmf.sdu.edu.tr

^(**) Araş.Gör., S.D.Ü., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Isparta

1. GİRİŞ

Bakteriyel liç, normal basınç altında ve 5 ile 90°C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak sülfürlü cevher veya konsantrlerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemi olup, basit, ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir. Yaklaşık 2000 yıl önce, sülfürlü cevherlerden bakır sülfat (CuSO₄) olarak bakırın bakteriyel liçi ve sementasyon ile metalik bakırın kazanımı Avrupa'da ve Çin'de uygulanmıştır (Rossi, 1990; Seifelnassr ve Abouzeid, 2000; Akçil ve Çiftçi, 2003a; Çiftçi ve Akçil, 2003; Ehrlich, 2004).

Metalik cevherlerin klasik değerlendirilmesinde en basit geleneksel madencilik, cevher yatağından cevherin çıkarılarak kırma ve öğütme gibi ufalama işleminden geçirilmesi ve daha sonra cevherden metalleri kazanmak için pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Cevherden metallerin geleneksel kazanımında yüksek sıcaklıklar (pirometalurji) ve kimyasallar (hidrometalurji) kullanılmakta olup, bu tekniklerin çevresel ve sağlık yönünden zararları bulunmaktadır. Eğer cevher yüksek tenörlü ise, geleneksel yöntemler ile metal kazanımını ekonomik olarak yapmak mümkündür. Ancak günümüzde yüksek tenörlü cevherlerin tükenmesi sebebiyle düşük tenörlü ve ince dağılımlı kıymetli metal içeren cevherlerin değerlendirilmesi gündeme gelmiştir. Bu tür cevherlerin fiziksel, fiziko-kimyasal zenginleştirme ve pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi teknik ve çevresel yönden zorluklar çıkardığı gibi maliyetlerin de artmasına neden olmaktadır (Sandström ve Petersson, 1997; Rubio ve Garcia Frutos, 2002; Çiftçi, 2003). Bu durum karşısında son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur (Hsu ve Harrison, 1995; Akçil ve Çiftçi, 2003b; Akçil, 2004). Bakteriyel liç işleminin en büyük avantajı, düşük yatırım ve işletme gideri ve çevreye daha az zarar vermesidir.

Bakteriyel liç işleminde kullanılan bakteriler arasında mezofilik ve asidofilik *Acidithiobacillus ferrooxidans* bilimsel açıdan yoğun şekilde çalışılmış ve endüstriyel uygulamalarda en önemli olanlardan biridir. Bu mikroorganizma çubuk şeklindedir, 30 ile 40°C sıcaklık aralığında ve aerobik (oksijenli ortamda) şartlarda

gelişmekte, karbon kaynağı olarak karbon dioksiti (CO₂) kullanmaktadır. 20 ile 40°C arasındaki sıcaklıklarda gelişen mezofilik bakteriler (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) Fe⁺²'in ve/veya elementel/indirgenmiş sülfürün oksidasyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi kullanmaktadırlar. Orta dereceli termofilik bakteri kültürleri (*Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) ise optimum olarak 45-55°C sıcaklık aralığında gelişmektedirler. Bu tür mikroorganizmalar, aerobik şartlarda gelişmekte, enerji kaynağı olarak indirgenmiş sülfür bileşiklerini, elementel sülfürü ve Fe⁺²'i kullanmaktadır (Çiftçi, 2003; Deveci vd., 2004).

Son zamanlarda, daha yüksek sıcaklıklarda gelişen termofilik bakterilerle sülfürlü cevherden metallerin bakteriyel liçine ilgi artmaktadır. En önemli termofilik bakteriler, *Acidianus* ve *Sulfolobus* türleridir. Özellikle *Acidianus brierleyi*, *Sulfolobus metallicus* ve *Sulfolobus acidocaldarius* türü bakteriler ile yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır (Brierley ve Brierley, 1986; Norris ve Parrot, 1986; Sandström ve Petersson, 1997; Clark vd., 2006). Bu tür bakteriler Fe⁺²'i, elementel ve indirgenmiş sülfürü oksitlemektedirler. Bakteriyel liç işleminde termofilik bakteriler kullanılarak daha yüksek liç hızları elde edilmektedir (Nemati vd., 2000; Rawlings vd., 2003). Termofilik bakteriler optimum olarak 70 ile 75°C arasındaki sıcaklıklarda ve pH 2-3 aralığında heterotrofik (ihtiyacı olan karbonu organik maddeden elde eden), ototrofik (ihtiyacı olan karbonu karbondioksitten elde eden) ve miksotrofik (ihtiyacı olan karbonu karbon dioksit veya organik maddeden elde eden) olarak gelişmektedirler (Hsu ve Harrison, 1995).

2. MEKANİZMALAR

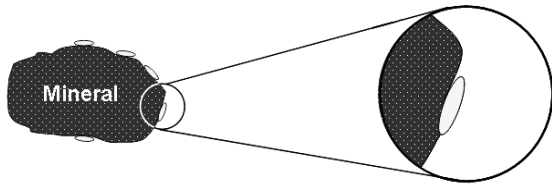
Bakteriyel liç prosesleri, özellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakterilerin faaliyetlerine dayanmaktadır. Bu tür bakteriler, liç ortamında gerçekleşen bir seri biyolojik ve kimyasal oksitleme tepkimeleri (4 ve 5 no'lu denklemlerdeki gibi) ile sülfürlü mineralleri suda çözünen metal sülfatlara dönüştürmektedirler. Bu bakterilerin asidik maden sularından izole edilmesinden bu yana, bakteriyel liç sistemlerinde sülfürlü minerallerin oksitlenmesi/liçi ile ilgili olarak iki çözünme

mekanizması (doğrudan ve dolaylı bakteriyel liç mekanizması) tartışılmaktadır (Rossi, 1990; Rossi, 1993; Ehrlich, 1996; Bosecker, 1997; Hansford ve Vargas, 1999).

Bir çok araştırmacı, özellikle doğrudan bakteriyel liç mekanizmasının, liç işleminde meydana gelmediğini savunmakta ve doğrudan liç mekanizmasına kuşkuyla bakmaktadırlar (Sand vd., 2001; Suzuki, 2001; Tributsch, 2001). Bazı araştırmacılar ise bu dolaylı mekanizmayı onaylamaktadırlar (Rossi, 1990, 1993; Ehrlich, 1996; Bosecker, 1997).

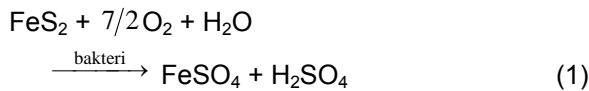
2.1. Doğrudan Bakteriyel Liç Mekanizması

Silverman (1967) tarafından yapılan bir çalışmada, doğrudan bakteriyel liçte bakteri ve sülfürlü mineral arasında fiziksel bir temas olduğunu ve metal sülfata oksitlemenin çeşitli aşamalarla (tamamen biyolojik tepkimelerle enzimatik olarak) meydana geldiği belirtilmiştir. Genellikle bakterilerin mineral yüzeyine tutunması ile gerçekleşen tepkime doğrudan bakteriyel liç olarak yorumlanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Doğrudan bakteriyel liçte mineral yüzeyine tutunmuş bakterilerin şematik görünümü (Fowler vd., 2001)

Doğrudan bakteriyel liç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara ürün oluşmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir (1 – 3 no'lu eşitlikler).

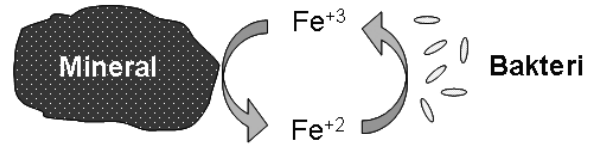


Genelde sülfatlar çözünür olmasına rağmen, ağır metal sülfürler sulu asidik liç ortamında çözünmezler. Torma (1971, 1977) tarafından yapılan çalışmada, kovelin (CuS), kalkosin (Cu₂S), galen (PbS), sfalerit (ZnS), molibdenit

(MoS₂) gibi demir içermeyen sülfürlü minerallerin (MS veya MS₂) *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler ile doğrudan oksitlenebileceği belirtilmiştir.

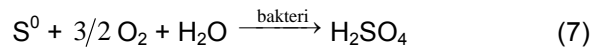
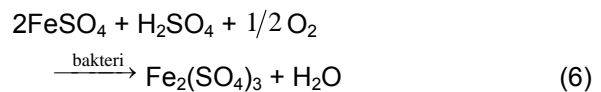
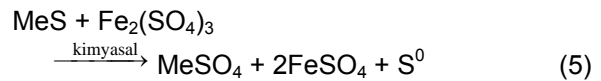
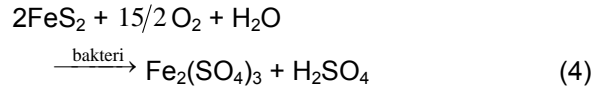
2.2. Dolaylı Bakteriyel Liç Mekanizması

Dolaylı liç mekanizması, sadece mikroorganizmalar tarafından üretilen liç reaktiflerinin rol oynadığı işlemleri kapsamaktadır (Şekil 2). Dolaylı bakteriyel liç işleminde, her zaman sülfürlü mineraller ile birlikte bulunan piritin bakteriyel oksidasyonu ile elde edilen Fe⁺³ iyonları oksitleyici olarak görev almaktadır (Dutrizac ve MacDonald, 1974).



Şekil 2. Dolaylı bakteriyel liç mekanizmasının şematik görünümü (Fowler vd., 2001)

Örneğin, sülfürlü mineraller Fe⁺³ iyonları tarafından aşağıda verilen tepkimelerdeki (tepkime 4-7) gibi oksitlenebilir (Dutrizac ve MacDonald, 1974).

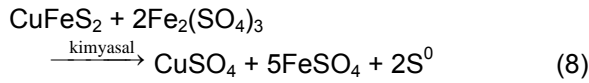


5 no'lu tepkime sonucu oluşan Fe⁺², 6 no'lu tepkimeye göre *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler tarafından Fe⁺³ iyonlarına tekrar oksitlenebilir ve bu şekilde tekrar oksidasyon işlemine katılır. Bu liç prosesinde bakteriler Fe⁺² iyonlarının oksitlenmesini hızlandırmaları sebebiyle sadece katalitik bir işleve sahiptirler (Bosecker, 1987). Bakterilerin yokluğunda normal şartlar altında Fe⁺² iyonlarının oksitlenmesi çok yavaş meydana gelmektedir. Lacey ve Lawson (1970) tarafından yapılan

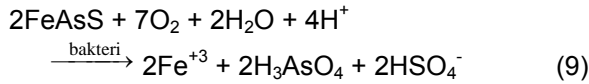
araştırmalara göre, pH 2-3 aralığında Fe⁺² iyonlarının bakteriyel oksidasyon hızı, kimyasal oksidasyon hızından yaklaşık 10⁵ – 10⁶ kez daha yüksektir.

Ayrıca bakterisiz ortamda tanelerin yüzeyinde biriken elementel sülfür liç işlemini olumsuz etkileyebilmektedir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Bazı sülfürlü minerallerin Fe₂(SO₄)₃ ile oksitlenmesi (5 no'lu tepkime) sonucu oluşan sülfür, *Acidithiobacillus ferrooxidans* veya *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakteriler tarafından sülfürik aside dönüştürülür (7 no'lu tepkime) ve mineral yüzeyinden uzaklaştırılır. Böylece liç işlemi daha etkin ve hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

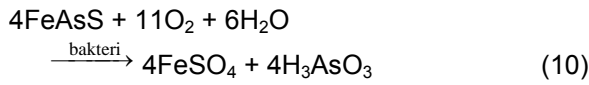
En önemli bakır minerali olan kalkopiritin oksidasyonu, dolaylı olarak tepkime-8'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000).



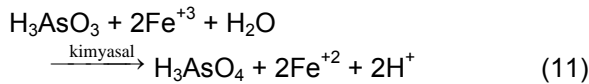
Altın içeren arsenopirit cevherlerinden arsenopiritin bakteriyel oksidasyonu tepkime-9'da gösterildiği gibidir (Barrett ve Hughes, 1993):



Eşitlik-9'daki tepkime iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama tepkime-10'da gösterildiği gibi arsenopiritin, S⁺⁶ ve As⁺³'e bakteriyel oksidasyonudur.

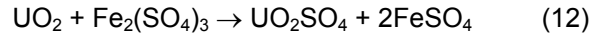


İkinci aşamada ise Fe⁺³ iyonu tarafından As⁺³'in kimyasal oksidasyonu tepkime-11'deki gibi olmaktadır:



Dolaylı tepkime mekanizmalarına bir örnek olarak uranyum cevherlerinin bakteriyel liçi verilebilir. Uranyumun +4 değerlikli halde bulunduğu cevherler sulu ortamda doğrudan çözünmezler. Diğer taraftan +6 değerlikli uranyum bileşikleri sulu ortamda çözünebilir. 12 no'lu tepkimede görüldüğü gibi altı değerlikli

uranyuma oksitleme Fe⁺³ iyonları ile meydana gelmektedir.

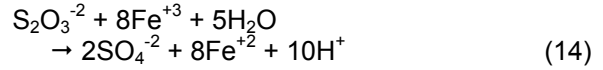
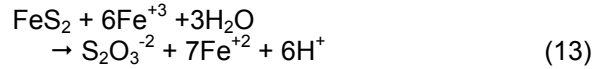


Dört değerlikli uranyumun altı değerlikli uranyuma oksitlenmesi için gerekli oksitleyici, *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler tarafından Fe⁺²'in (genellikle uranyum cevherleriyle birlikte bulunan piritin) Fe⁺³'e oksitlenmesi ile sağlanmaktadır.

Bazı araştırmacılar, dolaylı bakteriyel liç mekanizmasını tiyosülfat ve polisülfid olmak üzere iki gruba ayırmışlardır (Schippers ve Sand, 1999; Sand vd., 2001).

2.2.1. Tiyosülfat (Sülfat) Mekanizması

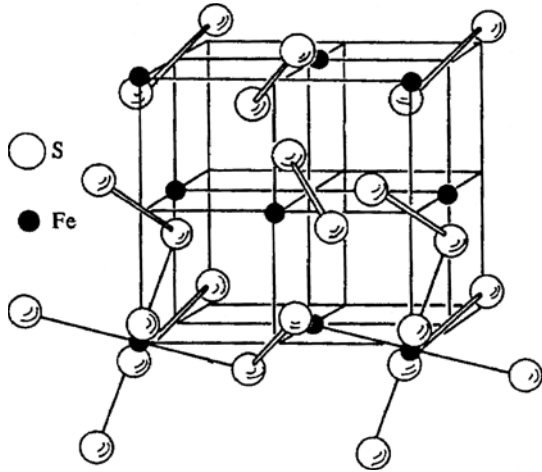
Schippers ve Sand (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, tiyosülfat (sülfat) mekanizmasının pirit (FeS₂), molibdenit (MoS₂) ve tungstenit (WS₂) gibi sülfürlü minerallerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Tiyosülfat mekanizmasında, piritin çözünmesi eşitlik-13 ve eşitlik-14'de verilen tepkimelerdeki gibi gerçekleşmektedir.



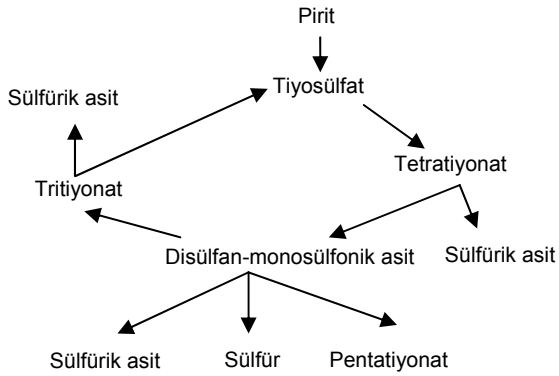
Tiyosülfat mekanizmasında, mineralin çözünmesi Fe⁺³ tarafından olmaktadır (Şekil 5). Genel olarak, liç işleminde çözülmüş oksijen ve Fe⁺³ iyonları pirit için oksitleyicilerdir. Literatürde, moleküler oksijen ve/veya Fe⁺³ iyonları tarafından kimyasal ve biyolojik pirit oksidasyonu eşitlik 4-7'deki gibi tanımlanmıştır (Dutrizac ve MacDonald, 1974; Rossi, 1990, 1993; Ehrlich, 1996; Bosecker, 1997; Sand vd., 2001). Düşük pH'larda kimyasal pirit oksidasyon hızı sadece Fe⁺³ iyonları tarafından kontrol edilmektedir (Singer ve Stumm, 1970; Nordstrom, 1982; Moses vd., 1987; May vd., 1997).

Fe⁺³ iyonları pirit kafesindeki (Şekil 3) demir ve disülfid (S₂⁻²) arasındaki kimyasal bağı koparmakta ve daha sonra disülfid grubu tiyosülfat grubuna oksitlenmektedir. Sonuç olarak, tiyosülfat ve Fe⁺² iyonları çözülmüş ürünler olarak meydana gelmektedir (Luther III, 1987; Moses vd., 1987; Sand vd., 1995; Schippers vd., 1996; Sand vd., 2001). Fe⁺² iyonları *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfolobus*,

Acidianus veya diğer Fe^{+2} iyonu oksitleyici bakteriler tarafından oksitlenirken, tiyosülfat döngüsel bir mekanizmada tetratiyonat, disülfan-monosülfonik asit ve tritiyonat yolu ile başlıca sülfata oksitlenmektedir. Ayrıca az miktarda elementel sülfür ve pentatiyonat yan ürünler olarak meydana gelmektedir (Schippers vd., 1996; Sand vd., 1997). Tiyosülfat, piritteki sülfürün oksidasyonunda en önemli bileşik olmasından dolayı mekanizma son zamanlarda tiyosülfat mekanizması olarak tanımlanmıştır (Schippers ve Sand, 1999; Sand vd., 2001). Tiyosülfat mekanizmasının basitleştirilmiş bir şeması Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Piritin (FeS_2) kristal yapısı (Vaughan ve Craig, 1978; Sand vd., 2001)



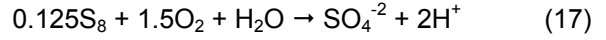
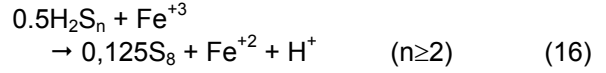
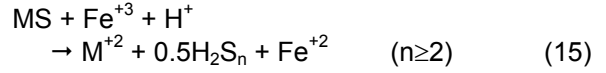
Şekil 4. Piritin oksidasyonunda tiyosülfat mekanizmasının basitleştirilmiş şematik görünümü (Schippers vd., 1996; Sand vd., 2001)

Schipper ve Sand (1999) tarafından pirit, molibdenit ve diğer sülfürlü minerallerle kimyasal liç deneyleri yapılmıştır. Bu araştırmacıların elde

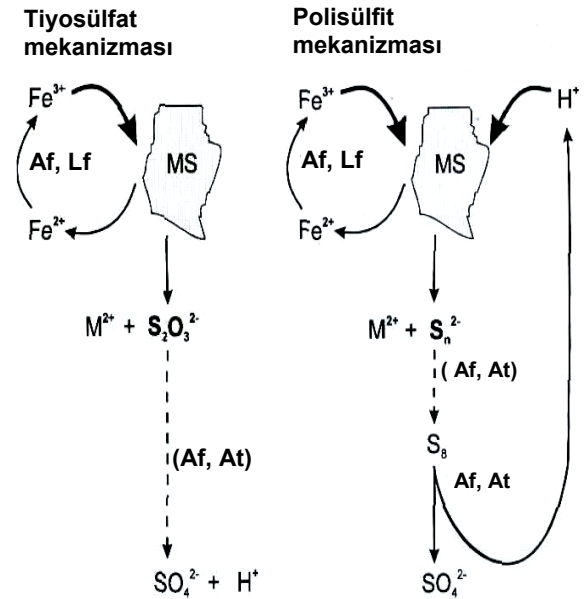
ettikleri sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir. Schipper ve Sand (1999), molibdenit, tungstenit ve piritle yapılan ayrı liç deneylerinde elde edilen son ürünlerin ve elektronik yapıların aynı olması sebebiyle, molibdenit ve tungstenitin oksidasyonunda tiyosülfat mekanizmasının gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

2.2.2. Polisülfid (Sülfür) Mekanizması

Bu mekanizma; sfalerit (ZnS), kalkopirit ($CuFeS_2$), galen (PbS) ve realgar (As_4S_4) gibi sülfürlü minerallerde meydana gelmektedir. Polisülfid mekanizmasında, sülfürlü mineralin çözünmesi Fe^{+3} ve protonlar (H^+) tarafından (15 no'lu tepkime) olmaktadır (Rawlings, 2004).



Mineralin çözünmesi sonucunda başlıca ara ürünler olarak polisülfid ve daha sonra elementel sülfür (S_8) oluşmaktadır (15 ve 16 no'lu tepkimeler, Şekil 5). Daha sonra elementel sülfür, sülfür oksitleyici bakteriler tarafından sülfata oksitlenmektedir (17 no'lu tepkime).



Şekil 5. Sülfürlü minerallerin bakteriyel liçinde tiyosülfat ve polisülfid mekanizmalarının şematik görünümü.

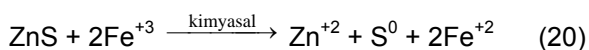
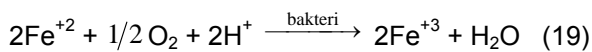
Şekil 5'de verilen mekanizmalarda; MS: Sülfürlü mineral; M^{2+} : metal iyonu; $S_2O_3^{2-}$: tiyosülfat; S_n^{2-} : polisülfid; S_8 : elementel sülfür; Af, At, Lf: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* tarafından gerçekleştirilen enzimatik tepkimeler; (Af, At): *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* tarafından gerçekleştirilmesi mümkün enzimatik tepkimeler ifade edilmektedir (Sand vd., 2001). *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterileri ise sırasıyla *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* olarak yeniden isimlendirilmiştir (Kelly ve Wood, 2000).

Molibdenit ve pirit ile yapılan liç deneylerinde oksidasyon ürünleri yaklaşık olarak %90 sülfat ve %1-2 politiyonattan oluşmasına karşın, diğer sülfürlü minerallerde (sfalerit, kalkopirit, galen vs.) başlıca ara ürün olarak %90'dan daha fazla miktarda elementel sülfürün oluştuğu Tablo 1'de görülmektedir. Bunun başlıca sebebi bu tür sülfürlü minerallerin başlıca ara ürün olarak polisülfidleri içeren bir mekanizma tarafından oksidasyona uğramasıdır. Pirit oksidasyonunun aksine bu tür sülfürlü minerallerde, kristal kafes yapısındaki sülfürün oksidasyonundan önce metal-sülfür bağı kopmaktadır (Tepkime-18) (Sand vd., 2001).



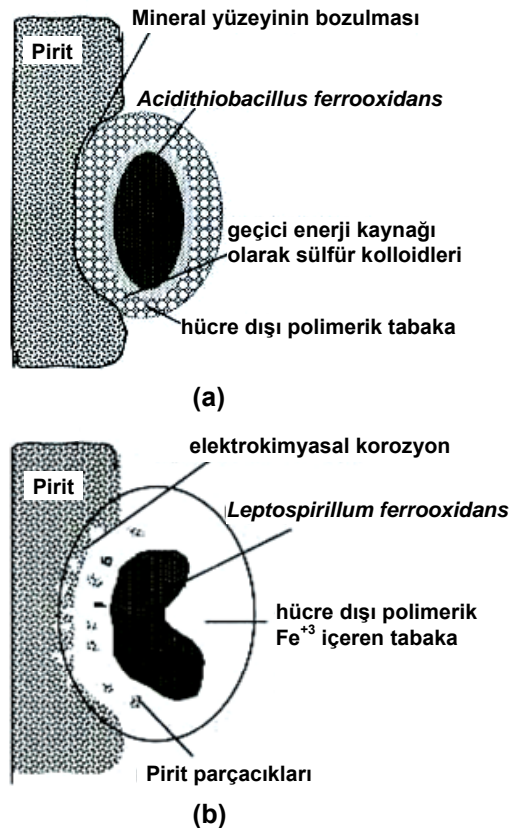
Rawlings vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, polisülfid mekanizması ile *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Acidithiobacillus caldus* gibi sadece sülfür oksitleyici bakterilerin bazı sülfürlü mineralleri (ZnS, PbS vd.) diğer bakteriler olmadan liç edebilecekleri belirtilmiştir.

Son zamanlarda, bakteriyel liç işleminde doğrudan bakteriyel liç mekanizmasının olmadığıyla ilgili ciddi tartışmalar vardır. Sand vd. (1995), sülfürlü minerallerin bakteriyel liçinin dolaylı mekanizma ile olduğunu belirtmişlerdir. Fowler ve Crundwell (1998), *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile sfaleritten (ZnS) çinkonun liçinin tamamen dolaylı mekanizma ile meydana geldiğini ve bakterinin katkısının sadece Fe^{+2} 'in Fe^{+3} 'e oksitlenmesi olduğunu göstermişlerdir (Tepkime-19 ve tepkime-20):



2.2.3. Diğer Yaklaşımlar

Tributsch (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, bakterilerin sülfürlü mineral yüzeyine bağlandığı ve sülfürlü mineral ile bakterinin hücre zarı arasında hücre dışı polimerik tabakayı (extracellular polymeric layer) içeren bir tepkime bölgesinin bakteriler tarafından oluşturulduğu saptanmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (a) ve *Leptospirillum ferrooxidans* (b) ile pirit yüzeyinde oluşan hücre dışı polimerik tabaka aracılığıyla gerçekleşen kontak liçi (Tributsch, 2001)

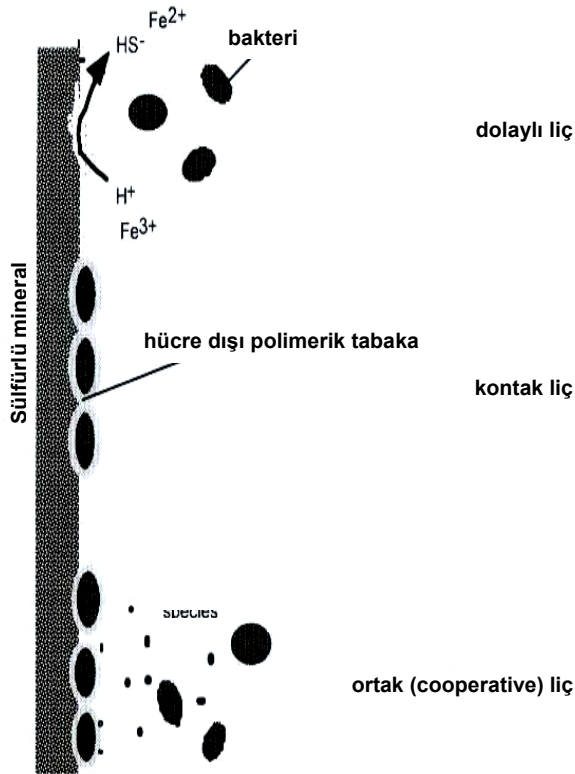
Tributsch (2001), doğrudan liç mekanizmasını, kontak liç olarak yeniden adlandırmıştır. Kontak liçi, hücre dışı polimer tabaka aracılığıyla mineral yüzeyine tutunmuş bakteri hücreleri ile olmaktadır (Şekil 4). Hücre dışı polimer tabaka yüksek konsantrasyonda Fe^{+3} içermekte ve mineral yüzeyinde Fe^{+2} 'ye indirgenen Fe^{+3} , bakteri hücresi tarafından tekrar üretilerek bakteriyel liç işlemi gerçekleşmektedir (Sand vd., 2001; Tributsch, 2001). Kontak liçi esnasında, mineral yüzeyine tutunan bakteriler ve bakterilerin neden olduğu korozyon sonucu

Tablo 1. Bazı sülfürlü minerallerin kimyasal oksidasyonu sonucunda oluşan sülfür bileşikleri (Schippers and Sand, 1999)

Mineral	Kimyasal Formülü	S ₈ (%)	SO ₄ ⁻² (%)	S ₄ O ₆ ⁻² (%)	S ₅ O ₆ ⁻² (%)
Pirit	FeS ₂	16,1	81,7	1,3	0,9
Molibdenit	MoS ₂	8,4	90,4	0,6	0,6
Hauerit	MnS ₂	93,6	3,7	1,2	1,5
Sfalerit	ZnS	94,9	4,8	0,1	0,2
Kalkopirit	CuFeS ₂	92,2	7,3	0,3	0,2
Galen	PbS	99,9	0,1	0	0
Orpiment	As ₂ S ₃	94,8	5,2	0	0
Realgar	As ₄ S ₄	92,5	7,5	0	0

oluşan yapı bu araştırmacılar tarafından hassas elektron mikroskoplarla gözlemlenmiştir.

Tributsch (2001) aynı çalışmada, bakteriyel liç işleminin kontak ve dolaylı liçle birlikte ortak (cooperative) liç işlemi şeklinde gerçekleştiğini belirtmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. Sülfürlü bir mineralin dolaylı, kontak ve ortak liç mekanizmalarının şematik gösterimi (Tributsch, 2001)

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda biyolojik proseslerle metal

kazanımına olan ilgi, bu proseslerin alternatif yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve çevresel açıdan uyumlu olması ve ayrıca proses artıkları ile düşük tenörlü cevherlere uygulanabilmesinden ileri gelmektedir. Bu proseslerde mikroorganizmalar metallerin cevherden liçinde katalizör görevini üstlenmektedirler.

Uzun yıllardır liç sistemlerinde sülfürlü minerallerin oksitlenmesi/liçi ile ilgili olarak iki bakteriyel çözünme mekanizması (doğrudan ve dolaylı bakteriyel liç mekanizması) tartışılmaktadır. Ayrıca dolaylı liç mekanizmasının da sülfürlü mineralin tipine göre değişik mekanizmalardan oluştuğu (polisülfid ve tiyosülfat mekanizması) öne sürülmektedir. Sfalerit, kalkopirit ve galen gibi asitle çözünen sülfürlü mineraller için polisülfid mekanizmasının; pirit, molibdenit ve tungstenit gibi asitle çözünmeyen sülfürlü mineraller için ise tiyosülfat mekanizmasının gerçekleştiği vurgulanmaktadır.

Bakteriyel liç işleminin etkinliği artırmak ve asidik maden drenajı (AMD) gibi olumsuz çevresel etkileri azaltmak amacıyla sülfürlü minerallerin oksidasyonu sırasında meydana gelen biyokimyasal tepkimeler üzerine daha fazla araştırma yapılmalıdır. Ayrıca bu araştırmaların sülfürlü mineral ile kompleks Fe⁺³ iyonları ve bakteri arasında meydana gelen arayüzey tepkimelerine yönelmesi gerekmektedir.

Bakteriyel liç işleminde gerçekleşen tepkimelerin detaylı bir şekilde irdelenmesi sonucunda, liç ortamında hangi ara ve son ürünlerin oluşacağını ve bu oksidasyon ürünlerinin minerallerin çözüldürülmesindeki etkisini belirlemek mümkündür. Böylece gerekli liç ortamı ve şartları oluşturularak daha verimli ve hızlı bir bakteriyel oksidasyonun gerçekleştirilmesi söz konusudur. Bu durum bakteriyel liç tesislerinin tasarımını ve işletilmesini önemli şekilde geliştirecektir.

KAYNAKLAR

- Akcil, A., 2004; "Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future", *Minerals Engineering*, **17**, 477-480.
- Akçil, A. ve Çiftçi, H., 2003a; "Küre Bakır Cevherinin Bakteriyel Liçi", *Madencilik Dergisi*, **42**, (4), 15-25.
- Akçil, A. ve Çiftçi, H., 2003b; "Küre Piritli Bakır Cevherinin Liçinde Sülfür ve Demir Oksidasyonu Yapan Bakterilerin Metal Kazanımına Etkisi", *Yerbilimleri Dergisi*, **28**, 145-154.
- Barrett, J. ve Hughes, M.N., 1993; "The Mechanism of the Bacterial Oxidation of Arsenopyrite-Pyrite Mixtures: the Identification of Plant Control Parameters", *Minerals Engineering*, **6**, (8-10), 969-975.
- Bosecker, K., 1987; "Microbial Leaching. Fundamentals of Biotechnology", Prave, P., Faust, U., Sittig, W., Sukatsch, D.A., eds., Chapter 17, Germany, 661-683.
- Bosecker, K., 1997; "Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms", *FEMS Microbiology Reviews*, **20**, 591-604.
- Brierley, J.A. ve Brierley, C.L., 1986; "Microbial Mining Using Thermophilic Microorganisms", In: *Thermophiles: General, Molecular and Applied Microbiology*, Brock, T.D., ed., Wiley, New York, 280-305.
- Çiftçi, H., 2003; "Asidofilik Bakteriler Yardımıyla Kalkopirit Biyoliçinde Katı Oranının Etkisi", Yüksek lisans tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 121 s.
- Çiftçi, H. ve Akçil, H., 2003; "Piritli Bakır Cevherinin Mezofilik Bakterilerle Çözündürülmesinde Demir Oksidasyonu Üzerine Bir Çalışma", *Geosound*, (43), 63-75.
- Clark, M.E., Batty, J.D., van Buuren, C.B., Dew, D.W., Eamon, M.A., 2006; "Biotechnology in Minerals Processing: Technological Breakthroughs Creating Value", *Hydrometallurgy*, **83**, 3-9.
- Deveci, H., Akcil, A, Alp, I., 2004; "Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: Comparative importance of pH and iron", *Hydrometallurgy*, **73**, 293-303.
- Dutrizac, J.E. ve MacDonald, R.J.C., 1974; "Ferric Iron as a Leaching Medium", *Miner. Sci. Eng.*, **6**, (2), 59-100.
- Ehrlich, H.L., 1996; "Geomicrobiology", Dekker, New York.
- Ehrlich, H.L., 2004; "Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: A brief history", *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, **4**, 102-112.
- Fowler, T.A. ve Crundwell, F.K., 1998; "Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a Controlled Redox Potential Indicate No Direct Bacterial Mechanism", *Applied and Environmental Microbiology*, **64**, (10), 3570-3575.
- Fowler, T.A., Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 2001; "On the Kinetics and Mechanism of the Dissolution of Pyrite in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*", *Hydrometallurgy*, **59**, 257-270.
- Hansford, G.S. ve Vargas, T., 1999; "Chemical and Electrochemical Basis of Bioleaching Processes", In: *International Biohydrometallurgy Symposium (IBS'99)*, Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st century, Part A, 13-26.
- Hsu, C.H. ve Harrison, R.G., 1995; "Bacterial Leaching of Zinc and Copper from Mining Wastes", *Hydrometallurgy*, **37**, 169-179.
- Kelly, D.P. ve Wood, A.P., 2000; "Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.", *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **50**, 511-516.
- 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**, 29-50.
- Luther III, G.W., 1987; "Pyrite Oxidation and Reduction: Molecular Orbital Theory Considerations", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 3193-3199.
- May, N., Ralph, D.E., Hansford, G.S., 1997; "Dynamic Redox Potential Measurement for

- Determining the Ferric Leach Kinetics of Pyrite”, *Minerals Engineering*, **10**, (11), 1279-1290.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987; “Aqueous Pyrite Oxidation by Dissolved Oxygen and by Ferric Iron”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1561–1571.
- Nemati, M., Lowenadler, J., Harrison, S.T.L., 2000; “Particle Size Effects in Bioleaching of Pyrite by Acidophilic Thermophile *Sulfolobus metallicus* (BC)”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 173-179.
- Nordstrom, D.K., 1982; “Acid Sulfate Weathering”, *Pedogeochemistry and Relationship to Manipulation of Soil Minerals*, Hossner, L.R., Kittrick, J.A., Fanning, D.F., eds., Soil Science Society of America Press, Madison, WI, USA, 37.
- Norris, P.R. ve Parrot, L., 1986; “High Temperature, Mineral Concentrate Dissolution with *Sulfolobus*”, In: *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 355-365.
- Rawlings, D.E., Dew, D., du Plessis, C., 2003; “Biomining of Metal-containing Ores and Concentrates”, *Trends in Biotechnology*, **21**, (1), 38-44.
- Rawlings, D.E., 2004; “Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry”, *Pure Appl. Chem.*, **76**, (4), 847–859.
- Rossi, G., 1990; “Biohydrometallurgy”, New York: McGraw-Hill.
- Rossi, G., 1993; “Biodegradation of Coal: Achievements and Problems”, *Fuel*, **72**, 1581–1593.
- Rubio, A. ve Garcia Frutos, F.J., 2002; “Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials”, *Minerals Engineering*, **15**, 689-694.
- Rubio, A. ve Garcia Frutos, F.J., 2002; “Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials”, *Minerals Engineering*, **15**, 689-694.
- Sand, W., Gehrke, T., Hallman, R., Schippers, A., 1995; “Sulfur Chemistry, Biofilm, and the (In)direct Attack Mechanism – A Critical Evaluation of Bacterial Leaching”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **43**, 961-966.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., Schippers, A., 1997; “Novel Mechanism for Bioleaching of Metal Sulfides”, *Conference Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium-IBS '97—Biomine '97*, Australian Mineral Foundation, Glenside, South Australia, Seite QP 2.1-2.10.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., Schippers, A., 2001; “(Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching”, *Hydrometallurgy*, **59**, 159-175.
- Sandström, A. ve Petersson, S., 1997; “Bioleaching of a Complex Sulphide Ore with Moderate Thermophilic and Extreme Thermophilic Microorganisms”, *Hydrometallurgy*, **46**, 181-190.
- Schippers, A., Jozsa, P.-G. Sand, W., 1996; “Sulfur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite”, *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 3424-3431.
- Schippers, A. ve Sand, W., 1999; “Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur”, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 319-321.
- Seifelnassr, A.A.S. ve Abouzeid, A.Z.M., 2000; “Cevher Hazırlamada Yeni Eğilimler: Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı”, *Ore Dressing*, **4**, 17-41.
- Silverman, M.P., 1967; “Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation”, *J. Bacteriol.*, **94**, 1046-1051.
- Singer, P.C. ve Stumm, W., 1970; “Acid Mine Drainage: The Rate Determining Step”, *Science*, **167**; 1121-1123.
- Suzuki, I., 2001; “Microbial Leaching of Metals from Sulfide Minerals”, *Biotechnology Advances*, **19**, 119-132.
- Torma, A.E., 1971; “Microbiological Oxidation of Synthetic Cobalt, Nickel, and Zinc Sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*”, *Rev. Can. Biol.*, **30**, 209-216.
- Torma, A.E., 1977; “The Role of *Thiobacillus ferrooxidans* in Hydrometallurgical Processes”, *Adv. Biochem. Eng.*, **6**, 1-37.
- Tributsch, H., 2001; “Direct versus Indirect Bioleaching”, *Hydrometallurgy*, **59**, 177-185.
- Vaughan, D.J. ve Craig, J.R., 1978; “Mineral Chemistry of Metal Sulfides”, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 493.