



Derleme / Review

ALTIN CEVHERLERİNİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN MİKRO ANALİTİK YÖNTEMLER

MICRO-ANALYTICAL METHODS USED IN CHARACTERIZATION OF GOLD ORES

Oktay Celep^{a,*}, Ahmet Deniz Baş^{b,**}, Ersin Yener Yazıcı^{a,***}, Hacı Deveci^{a,****}

^a Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Trabzon, Türkiye
^b Laval Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Quebec, Kanada

Geliş Tarihi / Received : 8 Şubat / February 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 28 Ağustos / August 2018

Anahtar Sözcükler:

Altın cevherleri,
Mikro-analiz,
QEMSCAN,
MLA,
EPMA,
PIXE,
SIMS

ÖZ

Mikro analitik teknikler, cevher karakterizasyon çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Altın cevherlerinin, özellikle refrakter altın cevherlerinin karakterizasyonunda da etkin bir şekilde kullanılan bu teknikler, doğruluk ve hassasiyeti yüksek oldukça faydalı bilgiler sunmaktadır. Cevher hakkındaki bu bilgiler doğru proses seçiminin yapılmasına ya da mevcut prosesin etkin bir şekilde kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada, altın cevherlerinin karakterizasyonunda, mikroskobik (visible) altının belirlenmesinde kullanılan (QEMSCAN) (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope), MLA (Mineral Liberation Analyzer) gibi SEM (Scanning Electron Microscopy) temelli geliştirilmiş modern otomatik analiz yöntemlerinin yanı sıra refrakter altın cevherlerinde mikroskop altında kolayca görülemeyen, çok ince 'invisible' altının belirlenmesinde kullanılan EPMA (Electron-Probe Micro-Analysis), μ -PIXE (Micro-particle-induced X-ray emission) ve SIMS (Secondary-Ion Mass Spectrometry) gibi yaygın olarak kullanılan mikro analitik yöntemler tanıtılmakta ve yapılan güncel çalışmalardan örnekler sunulmaktadır.

ABSTRACT

Micro-analytical techniques are widely used in the ore characterization. These techniques, which are effectively used in the characterization of gold ores, especially refractory gold ores, give very useful information with high accuracy and precision. This information on ore mineralogy ensures to select the right process or efficiently control the existing process. In this study, the most commonly used micro analytical techniques such as EPMA, μ -PIXE, and SIMS for determining 'invisible' gold in refractory gold ores, as well as modern automated analysis methods such as QEMSCAN and MLA used for detecting visible gold are introduced with an overview of recent studies in which these techniques have been successfully exploited.

Keywords:

Gold ores,
Micro-analysis,
QEMSCAN,
MLA,
EPMA,
PIXE,
SIMS

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

** ahmet-deniz.bas.1@ulaval.ca • <https://orcid.org/0000-0003-4633-9053>

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

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

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.

GİRİŞ

Altın içeren cevherlerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi, uygun ve etkin bir proses seçiminin yanı sıra, operasyon esnasında altının davranışını tahmin etmek için oldukça önemlidir (Celep vd., 2008; Goodall ve Scales, 2007). Ancak, yüksek maliyet ve yaşanan teknik güçlüklerden dolayı altın cevherlerinin detaylı karakterizasyonuna yönelik uygun bir mineralojik analiz çoğunlukla yapılmamaktadır. Bununla birlikte, otomatik mineralojik analiz tekniklerinin hızlı ve daha düşük maliyette mineralojik analiz imkânı sağlaması, altın endüstrisine önemli katkılar sağlamıştır (Goodall ve Scales, 2007). Altın cevherlerinin karakterizasyonu, özellikle refrakter tip altın cevherlerinin değerlendirilmesine olan ilgiden dolayı daha da önem kazanmıştır. Altın cevherleri için en uygun prosesi belirlemek için cevherin aşağıda tanımlanan mineralojik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir (Marsden ve House, 2006). Bunlar:

- Altın tenörü
- Cevher mineralojisi
- Diğer değerli minerallerin içerikleri
- Proseste potansiyel olarak zararlı olabilecek metallere/elementlerin ve minerallerin konsantrasyonları (siyanür tüketen mineraller, killer vs.)
- Altın tane boyut dağılımı
- Altının bulunuşu (nabit, alaşım ve mineral tipi)
- Altın ve altın taşıyıcı minerallerin serbestleşme derecesi

Optik mikroskoplar, cevher minerallerin tanımlanması, tane sayım yöntemiyle serbestleşme derecesinin belirlenmesi amacıyla kullanılan en bilinen ve ucuz cihazlardır. Optik mikroskopun kullanımı zaman ve kolaylık açısından avantajlı olmasına rağmen, istatistiksel anlamda önemli bir veri tabanının sağlanmasının zor olmasından dolayı otomatik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur (Fandrich vd., 2007). Optik mikroskop kullanılarak minerallerin optik özelliklerine göre yapılan otomatik görüntü analizinde, bazı optik özelliklerin (renk gibi) çakışması, yan-

sımının parlatma kalitesine bağlı olması ve opak olmayan minerallerin epoksi reçineden ayırt edilememesi minerallerin belirlenmesini ya da analizini güçleştirmektedir (Can ve Çelik, 2009; Lane vd., 2008).

Altın ve altın ile ilişkili olarak bulunan minerallerin yansıma, sertlik, dilinim ve diğer özelliklerinin tanımlanmasında optik mikroskopun kullanımı yaygındır. Buna rağmen, otomatik mikro-analiz teknikleri, hızlı ve daha düşük maliyet ile analize imkân sağlamaları nedeniyle, özellikle altın gibi değerli metallerin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Fiziksel olarak bağlı haldeki mikroskobik (visible) altının yanı sıra, katı çözelti formundaki kolayca ayırt edilemeyen (invisible) altın taneleri de bu sistemlerle kısa sürede ve doğru bir şekilde analiz edilebilmektedir (Lastra vd., 2007).

Bu çalışmada, altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılan QEMSCAN, MLA gibi SEM temelli mikroskobik altının belirlenmesinde kullanılan geliştirilmiş modern otomatik analiz yöntemlerinin yanı sıra, görülemeyen (invisible) altının belirlenmesinde kullanılan SIMS, PIXE ve EPMA gibi mikro-analiz yöntemleri ve cihazları tanıtılmış, yapılan güncel çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

1. REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN ÖZELLİKLERİ

'Refrakter' terimi, altının doğrudan tipik siyanür liçi koşullarında yüksek verim (>%90) ile kazanılmadığı cevherler için kullanılmaktadır (Komnitsas ve Pooley, 1989; Prasad vd., 1991; Fleming, 1992; La Brooy vd., 1994; Pyke vd., 1999; Celep vd., 2008, Celep, 2011 ve 2015). Refrakter cevherlerde altın, çok farklı şekillerde bulunabilmektedir. Cevherin refrakterliğini etkileyen başlıca mineralojik özellikler aşağıda verilmektedir (Harris, 1990; Gasparrini, 1993; Chen vd., 2002; Vaughan, 2004; Venter vd., 2004; Spry vd., 2004).

- Altının, pirit ve arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin içerisinde, çok küçük boyutta dağılmış taneler veya katı solüsyon şeklinde, kapanım halinde bulunması,

- Cevherde adsorplayıcı özelliğe sahip organik/inorganik karbon veya diğer (kil, sülfürlü mineraller vs) bileşenlerin bulunması ve bu bileşenlerin çözülmüş altın kayıplarına neden olmaları,

- Altının elektrik, altın tellüritler, $AuSb_2$ (aurostibnit), Au_2Bi gibi siyanürde zor çözünen alaşımlar şeklinde bulunması,

- Siyanür liçinde kolayca çözünen, aşırı siyanür ve oksijen tüketimine neden olan sülfürlü ve oksitli minerallerin (özellikle oksitli/sülfürlü bakır mineralleri ve pirotin gibi) bulunması,

- Liç esnasında altın yüzeyinin pasifleşmesi.

Altın cevherlerde çoğunlukla ince taneli ve sülfürlü, oksitli ve silikatlı minerallerin içerisinde fiziksel kapanım halinde bulunmaktadır. Refrakter cevherlerde mineral matriksi içinde kapanım halinde bulunan altın ile liç reaktifinin teması sağlanamadığı için altın çözünmez ve altın liç verimi düşük olmaktadır. Liç verimini artırmak için liç öncesinde, değerli metal ile liç reaktifinin temasını sağlamak için farklı fiziksel ve özellikle de kimyasal ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlemlerin seçiminde belirli teknik, ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alınmaktadır (Marsden ve House, 2006; Adams, 2016; Celep vd., 2009).

Bazı refrakter tip cevherlerde, reaktif mineraller yan reaksiyonlar sonucu liç reaktifinin aşırı tüketimine neden olmaktadır. Bunun sonucunda pulpte altının liçi için yeterli siyanür ve/veya oksijen kalmayabilir. Bunun dışında cevherde bulunan bazı bileşenler (organik/inorganik karbon, sülfürlü mineraller, kil mineralleri vd.) siyanür liçinde çözülmüş altını adsorplayarak ya da çöktürerek altın kayıplarına neden olurlar. Elektrik, altın tellüritler, $AuSb_2$ (aurostibnit), Au_2Bi gibi zor çözünen alaşımlardan dolayı da altın verimi düşük olmaktadır. Bu tür yapılar cevherin refrakterlik derecesini gösterir ve uygulanacak ön hazırlık yöntemin seçiminde önemli rol oynar. Cevherin refrakterliği, büyük ölçüde ana kayacın mineralojik özellikleri ile ilişkilidir. Dolayısıyla sadece altın dağılımı değil aynı zamanda gang mineralojisinin de belirlenmesi kullanılacak prosesin etkinliği için önemlidir (Adams, 2016; Celep, 2011 ve 2015).

Karakterizasyon açısından bakıldığında altının iki farklı formda bulunduğu söylenebilir: 1. Mikroskobik (visible) altın, 2. Görülemeyen (invisible ya da submicron) altın. Altının hangi türde ve hangi minerallerle ilişkili olarak bulunduğunu belirlemek zenginleştirme, ön hazırlık, liç sonrası saflaştırma/metal kazanımı ve atıkların rehabilitasyonu yöntemlerinin seçiminde önemli rol oynamaktadır (Goodall, 2005).

1.1. Mikroskobik (visible) altın

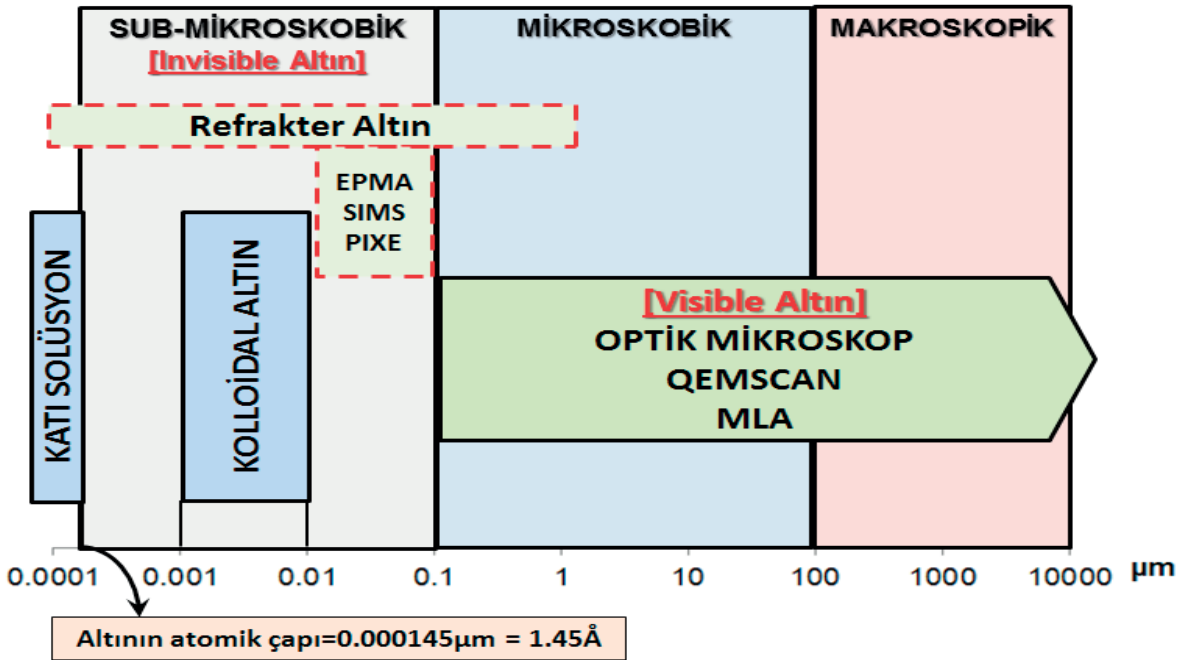
Mikroskobik altın, optik mikroskop ($>1\mu m$) ve SEM ($>0,1\mu m$) ile belirlenebilen altın olarak tanımlanmaktadır (Cook ve Chryssoulis, 1990). Genellikle altın cevherlerinin karakterizasyonunda görünebilir altının bulunuşu, tane boyut dağılımı, serbestleşme durumu ve liç davranışı üzerine etkilerinin belirlenmesine yönelik yapılmaktadır (Şekil 1) (Hausen, 2000).

1.2. Görülemeyen (invisible) altın

Optik mikroskop ve SEM ile belirlenemeyen/ saptanamayan ve genel olarak pirit ve arsenopirit gibi bazı minerallerde iz element olarak bulunan altın için "görülemeyen altın" (invisible gold) terimi kullanılmaktadır. Bu tür cevherlerdeki altını belirlemek için SIMS veya düşük tayin limitine sahip mikro-prop teknikleri tercih edilmektedir (Şekil 1) (Petruk, 2000; Healy ve Petruk, 1990).

"Görülemeyen" altın ilk olarak Burg (1930) tarafından koloidal altın (colloidal gold) ve katı solüsyon (solid solution) olarak iki şekilde tanımlanmıştır. Daha sonra bu tanım, sülfürlü minerallerin yapısı içerisinde 1000Å 'dan daha küçük, kapanım halinde bulunan altın anlamında kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1) (Boyle, 1979; Cook ve Chryssoulis, 1990). Mineralin yapısı içerisinde bu şekilde bulunan altın, çoğunlukla "mikron-altı (*sub-microscopic*)" ya da kimyasal bağlı/moleküler (*chemically bound-molecular*) olarak da ifade edilebilir (Genkin vd., 1998; Goodall, 2005).

Koloidal altın, sülfürlü mineraller içerisindeki mikrondan daha küçük boyutlarda altın ink-



Şekil 1. Tane boyutuna göre altın cevherlerinin sınıflandırılması (Haycock, 1937; Cabri ve Jackson, 2011'den değiştirilerek)

lüzonları olup, optik ve geleneksel taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) görülemeyen, ancak SIMS veya HR-TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) gibi yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskoplarında belirlenebilen veya analiz edilebilen altın olarak tanımlanabilmektedir (Adams, 2016; Chryssoulis vd., 1987). Kolloidal altın 5-500nm arasında boyutlara sahip olabilir. Çoğunlukla küresel olup, sadece sülfürlü mineral matrisi içinde değil aynı zamanda kil mineralleri içerisinde de bulunabilmektedir (Bakken vd., 1989). Kolloidal altının ana taşıyıcı minerali genellikle pirit olup daha az oranda arsenopirittir. Bundan dolayı da altın içeren bir pirit konsantresi üretmek için flotasyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Chryssoulis ve Grammatikopoulos, 2003).

Sülfürlü mineraller içerisindeki altının varlığı uzun zamandır bilinmesine rağmen, spektrografik cihazların tayin limitlerinin yetersizliğinden dolayı belirlenmesi güç olmuştur. Görülemeyen (invisible) altın genellikle arsenopirit, pirit ve diğer arsenik içeren sülfürler

içerisinde ve daha az oranda kalkopirit, piritin, bornit, galen ve tetrahedrit içerisinde bulunmaktadır (Cook ve Chryssoulis, 1990; Chryssoulis vd., 2004).

Refrakterliğin bir diğer nedeni de altının 'yüzey altın (*surface gold*)' şeklinde bulunmasıdır. Bu tür altın, cevherdeki karbonlu bileşenlerin yüzeyine adsorblanmış olan altın olarak ifade edilmektedir. 'Yüzey altın', hidrotermal çözeltilerden iyon değişimi, çökelme, indirgenme ve sorpsiyon proseslerinin sonucu olarak oluşabilir. Sorpsiyon, karbonlu bileşikler içeren 'preg-robbing' türü altın cevherlerinde, bu bileşiklerin altını adsorplamasına benzerdir (Adams ve Burger, 1998 a,b). Çözünmüş olan altın doğal olarak ya da bir proses esnasında pirit yüzeyine indirgenerek çökebilir (Chryssoulis, 1997).

Mikroskobik altının (>0,1 µm) (Henley, 1992). belirlenmesinde QEMSCAN ve MLA gibi yöntemler uygun olabilirken, katı solüsyon ya da kolloidal altın olarak tanımlanan (Chryssoulis ve Cabri, 1990) 'invisible' altının (0,1 µm – 0,001 µm) belirlenmesinde bu gibi ekipmanlar yeterli olmamaktadır (Goodall vd., 2005a;

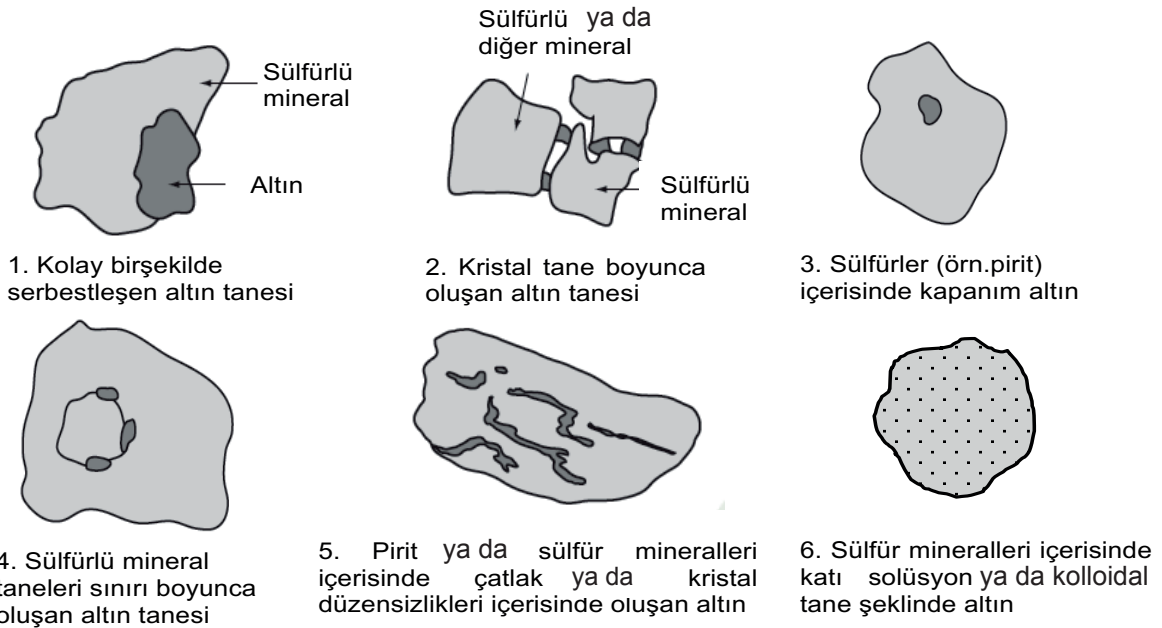
Cabri ve Jackson, 2011; Sutherland ve Gottlieb, 1991) (Şekil 1).

Sülfürlü mineraller içerisinde altının bulunuşu (Şekil 2), altın cevherlerinin refrakterliğini belirleyen en önemli etkenlerden birisi olup, siyanür liçinde düşük altın verimleri elde edilmesine neden olmaktadır. Refrakterliğin sebeplerinin belirlenmesi etkin bir prosesin geliştirilmesi açısından oldukça önemli olmaktadır. Altının bulunuşu ile ilgili bu bilgiler, proses dizaynı ve optimizasyonu için metalurjik çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu nedenle cevherin altın mineralojisini en

kapsamlı bir biçimde belirlemek için farklı kimyasal analiz ve metalurjik testlerin birlikte uygulanması gerekmektedir.

2. MİKRO-ANALİTİK YÖNTEMLER

Elektron mikroskopunda altın tayin limitleri 100-200 g/t arasında olmasına karşın, mikro-analitik teknikler ile çok daha düşük konsantrasyonlarda (<1ppm) katı solüsyon (solid solution) ve koloidal altın belirlenebilmektedir (Marsden ve House, 2006).



Şekil 2. Sülfürlü mineraller içerisinde altının oluşum şekilleri (Marsden ve House, 2006)

Mikro analitik teknikler, cevher mikroskopunda belirlenemeyen altın/gümüş içeren fazların/ minerallerin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Goodall ve Scales, 2007; Celep, 2011). Özellikle refrakter cevherlerin karakterizasyonuna yönelik mikro analitik teknikler geliştirilmiştir (Petruk, 2000). Bu teknikler içerisinde en yaygın ve pratik yöntemlerden biri olan enerji saçınımlı X-ışını mikro analizi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy-EDS), lityumdan daha ağır olan tüm elementlerin belirlenmesinde kullanılabilir (Andrews, 2007). EDS analizinin

temel dezavantajı nispeten düşük spektral çözünürlüğe ve yüksek tayin limitlerine sahip olmasıdır (Reed, 2005). Fakat bu teknik, cevherlerin altın içeriğinin, altının diğer minerallerle ilişkisinin ve serbestleşme derecesinin belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. SEM-EDS detektörünü kullanan QEMSCAN (Goodall vd., 2005b) ve MLA sistemlerinin, çok çeşitli metalik cevherler ve kömür üzerinde uygulamaları bulunmaktadır (Fandrich vd., 2007).

Mikro analitik teknikler kullanılarak yapılan çalışmalarda, refrakter altın cevherlerindeki

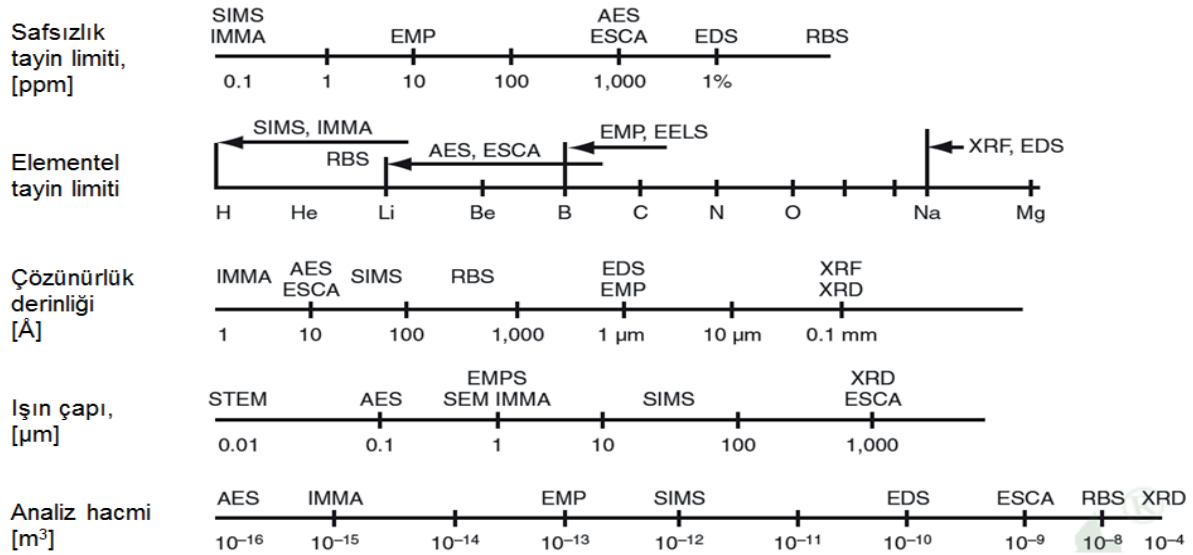
altının çoğunlukla pirit ya da arsenopirit içerisinde kapanım halde (Cabri vd., 1989; Cabri, 1987; Pratt ve Duke, 2003) ya da bu minerallerin kristal kafes yapısında bulunduğu belirlenmiştir (Cook ve Chryssoulis, 1990). Bu tür cevherler düşük altın kazanımının elde edildiği başlıca refrakter altın cevherleri olarak değerlendirilmektedir. Goodall vd. (2005 a,b), farklı özellikteki refrakter cevherlerden görülemeyen (invisible) altının karakterizasyonunda PIXE (Proton Induced X-ray Emission) tekniğini kullanmışlardır. Paktunç vd. (2006), refrakter piritik altın cevherinin kavulması esnasında oluşan oksidasyon ürünlerinin konsantrik bant şeklinde hematit ve maghemit içerdiğini belirlemişlerdir. Bu ürünlerden yüksek poroziteye sahip olan hematit içerisindeki altının siyanür liçinde kazanılabildiği, ancak maghemit içerisindeki altının kazanımının ise düşük olduğu belirlenmiştir.

Özellikle sülfürlü mineraller içerisinde katı solüsyon ya da mikron altı boyutlardaki altın tanelerinin (<1 µm) (Cook ve Chryssoulis, 1990) belirlenmesinde kullanılan WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) sistemleri yüksek çözünürlükleri, düşük tayin limitleri ve hafif elementleri analiz edebilme-

si gibi özelliklerinden dolayı EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sistemlerine göre daha avantajlıdır (Tanaka vd., 2008). WDS elektron mikro-prob analizörleriyle (EPMA) birlikte kullanılırlar. Düşük tayin limitlerine sahip olan bu teknik, ana ve iz element analizleri için ve altın minerallerinin belirlenmesinde kullanılan en etkili tekniklerden biridir (Newbury, 1986; Reed, 1990). Detaylı mikro analiz amacıyla kullanılan teknikler Çizelge 1'de özetlenmiştir. Özellikle refrakter altın cevherlerinde görülemeyen (invisible) altın oluşumlarının belirlenmesinde elektron mikro-prob analizörü (EPMA), Proton indüksiyonlu X-ışını analizörü (PIXE-Proton Induced X-ray Analyser) (Chen vd., 2002; Goodall vd., 2005a), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS-Secondary Ion Mass Spectrometry) (Paktunç vd., 2006) ve Synchrotron X-ray Fluorescence (XAFS) (Jones vd., 1997) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Şekil 3'de ise kullanılan mikro-analitik yöntemlerin element tayin limitleri, çözünürlükleri, ışın çapı ve analiz hacmi gibi parametreleri görülmektedir. Çizelge 2'de de altının proses mineralojisinde kullanılan teknikler, limitleri ve uygulamaları listelenmiştir.

Çizelge 1. Mikro-analitik yöntemler (Paktunç, 1996)

Mikro-analitik Yöntem	Kullanım alanları	Işın çapı/ Etki alanı	En düşük belirleme limiti
EPMA	Kantitatif majör ve minör element analizi	1-2µm	100 g/t
SEM-EDXA	Kalitatif major element tayini ve görüntüleme	0,1µm	400 g/t
µPIXE	Kantitatif iz element analizi (z>10), sıvı kapanım analizi	1-15µm tarama	1-10 g/t >50 g/t
SIMS	Kantitatif iz element analizi, hafif element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	25-60µm	0,02-1 g/t
LA-ICP-MS	Kantitatif iz element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri, sıvı kapanım analizi	15-50ppm	0,01-0,1
TOF-LIMS	Kalitatif iz element analizi, yüzey özellikleri ve derinlik profili	2-5µm	
AMS	Kantitatif iz element analizi	200-1000µm	<<1 mg/t
XRMF	Kantitatif majör, minör ve iz element analizleri (z>10)	100µm	düşük g/t
SXRF	Kantitatif iz element (z>10) analizleri, sıvı kapanım analizleri	20µm	0,1-4 g/t 2000 g/t

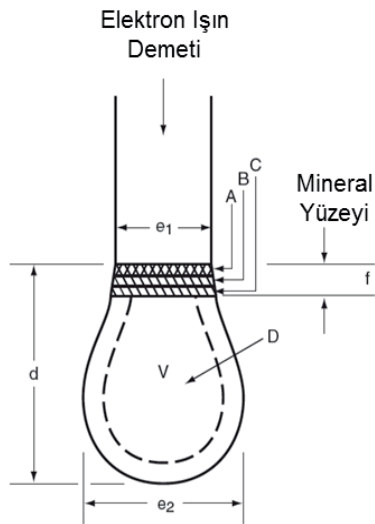


Şekil 3. Mikro-analitik metotların özellikleri (Kossowsky, 1983; Marsden ve House, 2006)

Çizelge 2. Altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılan teknikler (Zhou vd., 2004; Zhou ve Cabri, 2004; Marsden ve House, 2006)

Teknik	Kısaltma	Belirleme Limiti	Uygulama
Küpelasyon (Fire Assay)	FA	0,1-50 g/t Au	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Küpelasyon+AAS	FA-AA	0,001 g/t Au	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Siyanür liçi	CN	-	Siyanürle kazanılabilen altının belirlenmesi
Gravite zenginleştirme	GC	-	Altın ve altın içeren minerallerin zenginleştirilmesi
Asit diagnostik liç	ADL	-	Karbonatlar, sülfürler ve silikatlar ile ilişkili altının belirlenmesi
Optik mikroskop	OMS	~ 0,5 µm	Altın tanelerinin belirlenmesi, alterasyon ve yapısal özelliklerin incelenmesi
Otomatik dijital görüntüleme sistemi	ADIS	-	Altın tarama ve ölçülmesi
Taramalı elektron mikroskop	SEM	Yarı kantitatif	Altın tarama, mineral belirleme ve yüzey morfolojisi inceleme
SEM ile kantitatif belirleme	IA	1,5-3 µm	Altın tarama, mineral belirleme ve yüzey morfolojisi belirleme, serbestleşme ve modal analizi
Elektron mikro-prob analiz	EMPA	%0,1 EDX %0,02WDX	Altın ve ilişkili minerallerin bileşimsel analizi
Dinamik ikincil iyon kütle spektrometre	D-SIMS	<ppm	Sülfürler ve FeO _x minerallerindeki altının haritalanması ve miktarsal ölçümü
Proton-X-ray emisyon Spektroskopi	µ-PIXE	ppm	Sülfürler ve silikatlar içindeki altının ölçülmesi
Lazer mikroprob-endüktif birleştirilmiş plazma-kütle spektrometre	LAM-ICP-MS	ppb	Sülfürler, silikatlar ve oksitler içindeki altının ölçülmesi
Time-of-flight lazer iyon kütle spektrometre	TOF-LIMS	ppm	Yüzey altının belirlenmesi

Bir elektron mikro-prob cihazı temelde bir elektron demeti, ikincil elektron (SE) dedektörü, geri saçınımlı elektron (BSE) dedektörü, EDS veya WDS dedektörü ile analizörden oluşmaktadır (Paktunç, 1996). X-ışını kaynağı olarak da tungsten veya LaB_6 filamentler kullanılmakta olup, üretilen X-ışını vakum altında mercekten yansıtılarak örnek üzerine odaklandırılır. Örnekten yansıyan ikincil elektron, geri saçınımlı elektron ve X-ışınlarından yararlanılarak SEM-EDS ve EPMA analiz sistemlerinde analiz edilmektedir. Şekil 4, elektron mikroskobu ve elektron mikro-probunda, katı numuneyle elektron demetinin etkileşimini ve tipik sızma derinliklerini (birkaç atomik tabaka) göstermektedir. Gönderilen elektron ışın demetiyle (1-20 keV) numunedeki yüzey atomları uyarılmakta ve ikincil ve geri saçınımlı elektronların enerjileri analiz edilmektedir. Birincil ışın demeti yaklaşık 0,2-2 μm derinliğe kadar nüfuz edebilir ve EDS ile belirlenebilir (Marsden ve House, 2006).



- e_1 : Işın çapı
- e_2 : Işın yayılımı
- A: Auger elektronlarının sızma derinliği (5-10Å)
- B: İkincil elektronların sızma derinliği (100-200Å)
- C: Geri saçınımlı elektronları (BSE) (300-400Å)
- D: X-ışınlarının hacmi
- V: Birincil elektronların etkileşim hacmi
- d: Etkileşim derinliği (1-3 μm)
- f: İnce film iletimi

Şekil 4. Katı yüzeyinde elektron demetinin oluşumu (Marsden ve House, 2006)

2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Sistemleri

Enerji yayılımı spektrometresi ile donatılmış taramalı elektron mikroskopları (SEM-EDXA) cevher karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar, elektron probe mikro analiz temelli sistemlerden daha ucuz ve optik sistemlerden daha anlamlı ve doğru bilgiler sağlayabilecek özelliktedirler. Ticari öneme sahip olan QEMSCAN™ (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope) ve MLA (Mineral Liberation Analyzer) iki önemli SEM temelli otomatik görüntü analiz sistemleridir. Bu sistemlerin her ikisi de Avustralya'da geliştirilmiş ve son 25 yıldan fazla zamandır tüm Dünya'da kullanılmaktadır (Zhou ve Gu, 2016). Başlangıçta minerallerin serbestleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dizayn edilmelerine rağmen, günümüzde görünür altın tanelerinin karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikroskobik altının otomatik olarak belirlenmesi için taramalı elektron mikroskop sistemleri (Scanning Electron Microscope-SEM) ilk kez 1976-1977 yıllarında geliştirilmiştir (Goodall ve Scales, 2007).

2.1.1. QEMSCAN™

Cevherde altının dağılımı, tane boyutu ve oluşum şekli (serbestleşme, mineral ilişkileri) QEMSCAN ve MLA yöntemleriyle belirlenebilmektedir (Coetzee vd., 2011). QEMSCAN™ sistemi QEMSEM® ile başlayan otomatik mineralojik analiz sistemlerinin üçüncü kuşağıdır. QEM*SEM® sistemi CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation-Avustralya) tarafından geliştirilmiş ve bu teknoloji Intellection Pty Ltd. şirketi tarafından QEMSCAN™ olarak pazarlanmıştır (Goodall vd., 2005b ve 2012; Latti, 2001; Andersen vd., 2009).

Bu sistemde taneler BSE (back scattered electron) parlaklıklarıyla belirlenirler. Miktar analizi ise mevcut veri tabanındaki X-ışını element spektrumlarının karşılaştırılmasıyla birlikte on-line olarak gerçekleştirilir (Goodall, 2008). Mevcut mineralleri haritalandırmak

için numune üzerinde bir seri noktanın her birinde geri saçınımlı elektron (BSE) dedektörü ve enerji saçınımlı (energy dispersive) X-ışını dedektörü kullanılmaktadır. Tanımlanan her bir noktada, X-ışınlarına maruz kalmış bölgelerin analizi için BSE sinyalleri kullanılır. 20-30ms süreyle toplanan X-ışınları bilgisayar yazılımı yardımıyla hesaplanarak minerallerin içerdikleri element miktarlarına göre tanımlanması sağlanmaktadır (Goodall ve Scales, 2007).

QEMSCAN™ sisteminde, incelenecek örneğe uygun olan farklı analiz seçenekleri mevcuttur. Bu seçenekler, toplu mineralojik analiz sağladığı gibi, altın ve PGM (Platinum group metals) gibi yapılar için daha spesifik analiz imkanı sağlayabilirler (Goodall vd., 2005b). Bu analiz seçenekleri şunlardır:

- Toplu mineralojik analiz (bulk mineralogical analysis-BMA)
- Tane mineralojik analiz (Particle mineralogical analysis-PMA)
- Spesifik mineral tarama (Specific mineral search-SMS)
- Eser mineral tarama (Trace mineral search-TMS)
- Nokta tarama (PointScan)
- Alan tarama (FieldScan)

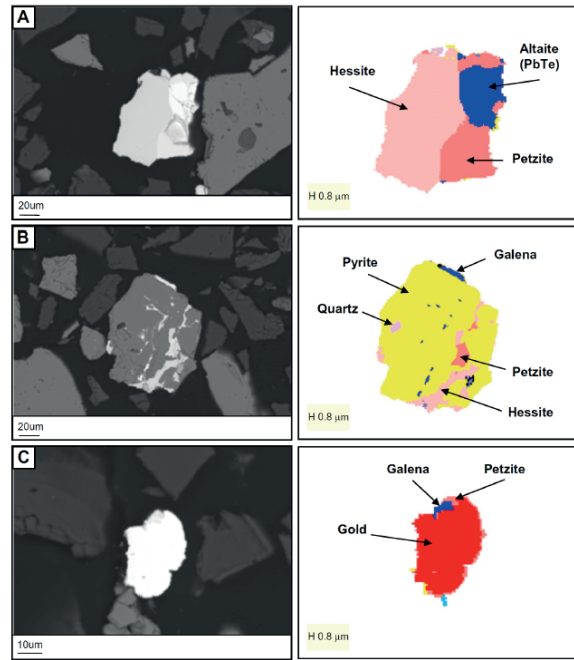
Son araştırmalarda, QEMSCAN™ teknolojisinde etkileşimi azaltmak ve analiz hızını artırmak için sıvı azotun kullanımı öngörülmüştür. Bu durum, daha hızlı ve daha etkin bir şekilde altın gibi eser fazların belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Goodall ve Scales, 2007).

QEMSCAN™ teknolojisi, silikat grubu gibi tanımlanması zor olan minerallerin analizinde, kömür endüstrisinde, kimberlit yataklarının (Can ve Çelik, 2009) ve özellikle altın cevherinin karakterizasyonunda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Goodall vd., 2005b).

Nazari vd. (2017), QEMSCAN tekniğini diagnostik liç tekniğiyle beraber pirit cevheri ve konsantrisinde bulunan altının refrakterliğini belirlemek amacıyla kullanmışlardır (Nazari vd., 2017). Goodall vd. (2005b), QEMSCAN tekniğini kullanarak, iki farklı altın cevherinde

kuvars, alümina-silikat, kalkopirit, Fe/Zn sülfürler ve Fe-oksitler içerisindeki altın inklüzyonlarını belirlemişlerdir (Goodall vd., 2005b).

Coetzee ve diğerleri (2011), bir gravite konsantrisindeki altının karakterizasyonu amacıyla QEMSCAN tane haritalama tekniğini kullanmışlar ve toplam 12986 altın/gümüş içeren tane haritalandırılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada (Şekil 5) SEM geri saçınımlı elektron görüntüleri belirlenmiş ve SEM-EDS analizleriyle konsantrideki petzit (Ag_3AuTe_2), hesisit (Ag_2Te) ve serbest altın tanelerinin varlığını tespit etmişlerdir (Coetzee vd., 2011)



Şekil 5. QEMSCAN ile altın içeren bazı tanelerin belirlenmesi A) Hessit ve petzit minerallerinin ilişkisi B) Hessit, petzit ve pirit tanelerinin ilişkileri C) Serbest altın tanesi (Coetzee vd., 2011).

2.1.2. Mineral Serbestleşme Analizi

MLA (Mineral Liberation Analysis) sistemi, Avustralya'da Queensland Üniversitesi'nde JKMR (Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre) Araştırma Merkezi'nde 1996 yılında geliştirilmiş ve 2000 yılında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistem, mineral tane sınırlarının görüntüsünü oluşturmak için bir taramalı elektron mikroskopunda enerji-saçınımlı X-ışını dedektöründen (Energy-

Dispersive X-ray Detector) elde edilen geri saçınımlı (back-scattered-BS) elektron sinyallerini kullanmaktadır (Goodall ve Scales, 2007). BSE görüntüsünden işlem yapıldığı için, QEMSCAN yöntemine göre işlem daha hızlı gerçekleşmekte ve daha çok tane analiz edilmektedir (Can ve Çelik, 2009). Bununla birlikte, bu sistemde daha doğru sonuçlar verebilen de-aglomerasyon özelliği de bulunmaktadır. Analiz tane boyu aralığının 10µm -1 mm arasında olması ve örneklerin dar fraksiyonda hazırlanması tercih edilmekte olup analiz hassasiyeti 10µm'dan daha ince taneler için azalmaktadır. MLA sisteminde, operatör desteği olmadan bir gecede 16 adet standart örnek ölçümü yapılabilmektedir.

Analiz işlemi 30 mm çaplı epoksi reçine kalıplarına döküm yapılmış numune üzerinde gerçekleştirilir. Her bir kalıp için 40-100 görüntü alınabilir. Bu işlem genellikle her bir kalıp numune için büyütmeyle ilgili olarak 4000-10000 arasında tanenin ortalama tane boyutunun belirlenmesiyle yapılır (Goodall ve Scales, 2007). Mineral tanelerinin taranması için BSE görüntüleme işlemi bazı avantajlara sahiptir. Bir BSE görüntüsünde, elde edilecek veriye bağlı olarak, çok kısa bir sürede oldukça fazla nokta analiz edilebilir. MLA sisteminin 7 farklı analiz seçeneği mevcuttur (Fandrich vd., 2007).

- Standart BSE serbestleşme analizi (Standard BSE liberation analysis-BSE)
- Geliştirilmiş BSE serbestleşme analizi (Extended BSE liberation analysis-XBSE)
- Aralıklı faz serbestleşme analizi (Sparse phase liberation analysis-SPL)
- Tane X-ışını haritalama (Particle X-ray mapping-PXMAP)
- Seçilmiş tane X-ışını haritalama (Selected particle X-ray mapping-SXMAP)
- X-ışını modal analiz (X-ray modal analysis-XMOD)
- Nadir faz araştırma (Rare phase search-RPS)

MLA analizi sonucunda her bir numuneye ait kantitatif modal mineralojik bileşim, hesap-

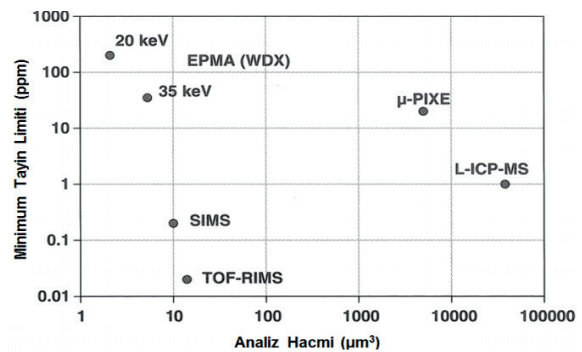
lanmış element içeriği, elementlerin dağılımı, tane boyut dağılımı, mineral boyut dağılımı, mineral birliktelikleri, serbestleşme derecesi, kenetlenme durumu, tane yoğunluğu ve tane şekli gibi parametreleri kapsayan veri dosyaları oluşturulur.

Celep ve Serbest (2015), refrakter tip Fe-oksitler (gossan tip) içeren bir refrakter tip altın cevherinin karakterizasyonda, diagnostik liç ile beraber MLA analiz tekniğini kullanmışlardır. Bu çalışmada, cevherde gümüşün akantit minerali formunda, altının ise nabit ve elektrum şeklinde bulunduğunu belirlemişlerdir.

2.2. Elektron Mikro-Prop Analiz Sistemleri

Mikro-analiz, ilk olarak 1940' larda elektron ışını ve optik mikroskop kullanımıyla gerçekleştirilmiş olup, ilk elektron mikroprob 1949'da Castaing ve Guilder tarafından imal edilmiştir (Paktunç, 1996). Elektron mikro-probların (EPMA-Electron Micro-probes Analyzer) gelişimi, mineraloji alanında büyük gelişmeler sağlayarak parlatılmış ve ince kesitlerden minerallerin elementel bileşimleri belirlenebilmiştir.

Mikro-prob analiz teknikleri, altın ve diğer iz elementlerin analizinde en duyarlı analitik tekniklerdir. Bu teknikler, "ppm" hatta "ppb" seviyelerinde hassasiyete sahip olmakla beraber, nanometre boyutundaki inklüzyonları belirleyebilir ve görülemeyen (*invisible*) altın oluşumlarını etkili bir şekilde tanımlayabilirler. En yaygın kullanılan mikro-prob analiz tekniklerinin analiz hacmi ve minimum tayin limitleri Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Altın analizinde kullanılan mikro-analiz yöntemleri (Chryssoulis ve McMullen, 2016)

Elektron mikro-prop analiz tekniği, ilk olarak Jones ve Gavrilovic (1968) tarafından 0,5 mm'ye kadar küçük altın tanelerini belirlemek için kullanılmıştır (Goodall ve Scales, 2007). Önceleri 1 µm'luk altın tanesini içeren 20µm² alan için 14 saatlik analiz zamanı gerekmektedir. Bu sorun, bir dalga boyu saçınımlı analizör (wavelength-dispersive analysis-WDS) içeren "elektron probmikroanalizi" ile aşılmış ve ~2 µm'luk altın taneleri 1cm²'lik parlak kesitten 56 saatte belirlenebilmiştir. Back-scattered elektron (BSE) taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile X-ray analizi kullanarak, mineral fazlarındaki altını belirlemek için kullanılmıştır.

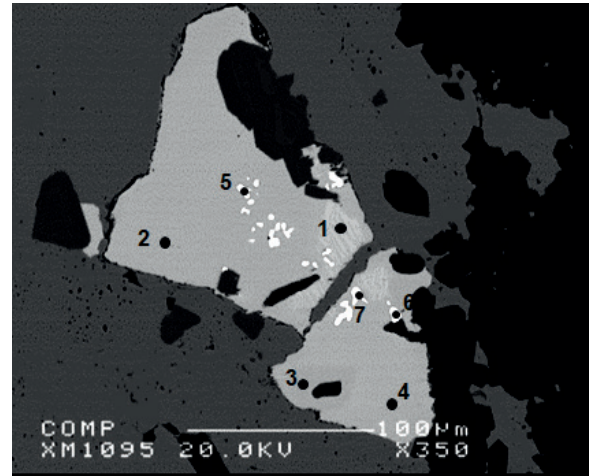
2.2.1. EPMA

Elektron mikro-prob (veya Elektron prob-mikroanaliz-EPMA), mikro-analiz teknikleri arasında en yaygın kullanılan yöntem olup, tayin limitleri 50-100 ppm arasında değişmektedir. Parlatılmış kesitlerde mineral tanelerine zarar vermeden mineral bileşimini belirlemek için kullanılır. Numune yüzeyinden yansıyan X-ışını sayımı için EDS ile birlikte alternatif olarak bir dalga boyu spektrometre (Wavelength Spectrometers-WDS) ile kullanılmaktadır. WDS, spesifik elementler için X-ışınlarını saymak için özel olarak konumlandırılırlar. Eş zamanlı olarak tüm elementler için X-ışını sinyallerini belirleyebilen ve sayan EDS'den farklı olarak WDS, o an için belirlenen sadece bir element için X-ışınlarını sayabilmektedir. Dolayısıyla çok daha fazla X-ışınlarını sayabildiğinden EDS'den daha net sonuçlar sağlamakta olup, daha düşük tayin limitlerine sahiptirler.

Elektron mikro-probları, numuneyi daha iyi görüntüleyebilmek ve hızlı mineral tayini yapabilmek için genellikle SE, BSE ve EDS detektörleriyle donanımlıdır. Mikro-problar, 5-10 µm boyutundaki ince tanelerin element analizlerinde WDS ile birlikte EDS de kullanılmaktadır. EDS'ler majör element analizleri için daha kesin ve net veriler sağlamaktadırlar. Ayrıca, mineral içerisinde yoğun olarak bulunan yüksek elementler var ise EDS ile yapılan analiz WDS'ye kıyasla daha hızlıdır. Ters

durumda ise yani oranı yüksek elementler az ise WDS daha etkili yöntem olmaktadır. Modern mikro-problarda analizler operatör kullanmadan gerçekleştirilebildiği gibi, analiz edilecek noktalar otomatik olarak koordinatlandırılabilir. Bu teknikle oldukça kısa bir süre içerisinde birçok nokta analiz edilebilir (Couson vd., 1997).

Celep vd. (2011a.b) antimonlu refrakter tip bir altın cevherinin karakterizasyonunda WDS-wavelength dispersive spectrometers) ile donanımlı JEOL JXA 8900 marka elektron prob X-ray mikroanalizörü kullanarak andorit (Sb₃PbAgS₆) mineralini ve içerisindeki saçınımlı altın tanelerini tespit etmişlerdir (Şekil 7) (Celep vd., 2011a.b).



Şekil 7. Andorit tanesi içerisinde saçınımlı altın tanelerinin EPMA ile belirlenmesi (rakamlar analiz edilen noktaları göstermektedir) (Celep vd., 2011a.b)

2.2.2. µ-PIXE

µ-PIXE (Proton Induced X-ray Emission, µ-PIXE) yöntemi, parlatılmış veya ince kesitlerden iz elementlerin analizlerinde kullanılan mikro-analitik bir yöntemdir. Bu yöntemde, elektrondan daha ağır olan protonlarının kullanımıyla daha düşük tayin limitlerine ulaşılmaktadır. Nükleer bir mikro-probdan (NMP) üretilen proton ışın demeti, örnek içerisinde nüfus etmekte ve örnekteki atomların iç yörüngelerinden elektron sıçramasına yol açmakta ve saçılan ışınların bir dedektörle

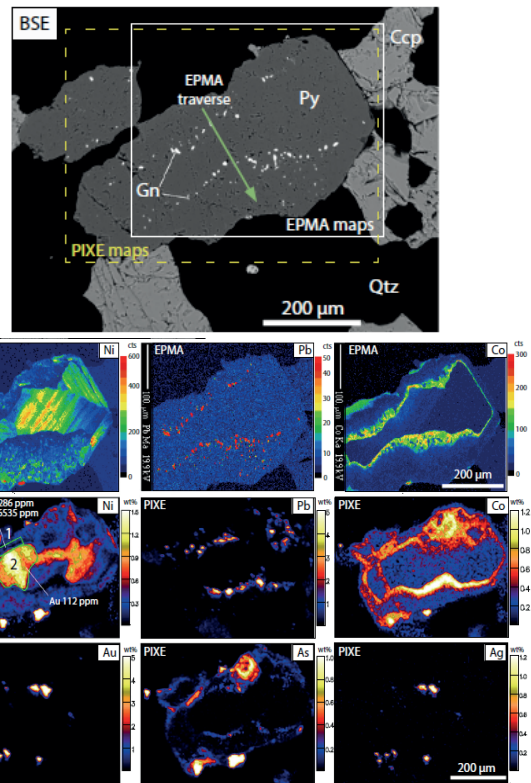
sayılmasıyla analiz gerçekleştirilmektedir (Paktunç, 1996). μ -PIXE yöntemi tahribatsız bir teknik olup, üretilen protonların, mikro-proplar tarafından üretilen elektronlara göre numune içerisine daha derin nüfuz etmektedir. Proton ışın demetinin çapı 1 μ m'a kadar küçük olmakla beraber, proton ışının örnek içerisinde 40-50 μ m derinliğe kadar ulaşabilmektedir. Tayin limiti numune matrisine bağlı olarak 0,1-50 ppm arasında değişmektedir (Goodall vd., 2005a; Chryssoulis, 1990). Cabri ve Campbell (1998) bu tekniğin daha çok atom numarası 26'dan büyük olan elementlerin (Fe'den U'ya kadar) tayini (bir kaç ppm seviyesinde) için uygun olduğunu belirtmişlerdir (Cabri ve Campbell, 1998). μ -PIXE tekniği, elektron mikroprobu analizine benzermesine rağmen esas olarak birçok farklılık içermektedir. Temel olarak, sinyal/gürültü oranı mikroproba kıyasla daha iyi olup, daha düşük tayin limitlerine ulaşabilmektedir (Halden vd., 1995; Ashley vd., 2000).

Cousens vd. (1997), μ -PIXE ve mikroprobu tekniklerini kıyaslamışlar; mikroprobu ile yapılan iz element analizinde arka plan konumun oldukça hassas bir şekilde ayarlanması gerektiğini ve piklerin üst üste gelmemesi için özenli bir çalışma gerektiğini belirtmişlerdir. Cabri ve Campbell (1998) bazı metalleri, sülfürlü Ni-Cu cevherleri, porfiri bakır cevherleri, sülfürlü altın cevherleri içerisindeki iz elementlerin belirlenmesinde μ -PIXE yöntemini kullanmışlardır.

μ -PIXE pahalı bir cihaz olup, az sayıda laboratuvarında mevcuttur ve genelde iz element analizlerinde kullanılmaktadır. μ -PIXE yöntemi, altının mikrokristalli kuvars-şist ve karbonat taneleriyle beraber bulunduğu Carlin tip altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır (Chryssoulis ve Cabri, 1990). Foya vd. (1999), μ -PIXE yöntemiyle pirit taneleri içerisinde yüksek arsenik korelasyonuyla beraber görülemeyen (invisible) altını (5-36 ppm) belirlemişlerdir (Foya vd., 1999). Goodall vd. (2005a) refrakter tip altın cevherleri içerisinde sülfürlü mineral matrisinde görülemeyen (invisible) altının (33-67 ppm) varlığını μ -PIXE yöntemiyle tespit etmişlerdir (Goodall vd., 2005a). Agangi vd. (2015)

μ -PIXE ve EPMA yöntemlerini kullanarak piritik cevher zonlarındaki görülemeyen (invisible) altın oluşumlarını belirlemişlerdir (Şekil 8) (Agangi vd., 2015).

Mikro-analiz amacıyla kullanılan iyonizasyon kütle spektrometre teknikleri ya da LA-ICP-MS gibi benzer mikro-probu analizlere kıyaslandığında μ -PIXE yönteminin bazı avantaj ve dezavantajı görülmektedir. Tüm bu teknikler içerisinde altın için daha yüksek tayin limitlerine sahiptir (Cabri vd., 1991). Fakat bu durum Dinamik SIMS tekniğiyle telafi edilebilir. LA-ICP-MS kullanıldığında, daha iyi üç boyutlu çözünürlük ve daha düşük tayin limitlerine ulaşılmasına rağmen, tanelerinin elementel haritalamasını yapmak mümkün olmamakla birlikte bir tane içerisindeki altının dağılımı da doğru bir şekilde belirlenmemektedir (Goodall ve Scales, 2007). Ancak μ -PIXE yöntemiyle sülfürlü ya da gang mineralleri içerisindeki altın dağılımını ve ilişkilerini belirlemek için elementel haritalama imkanı sunmaktadır.



Şekil 8. PIXE ve EPMA ile altın ve diğer elementlerin analizleri (Agangi vd., 2015)

2.2.3. SIMS

SIMS (Secondary Ionisation Mass Spectrometry-SIMS) yöntemi, diğer mikro-analitik yöntemler ile elde edilemeyen analitik bilgiler sağlayabilen, yüksek duyarlılığa ve yüksek çözünürlükte haritalama özelliğine sahip, özellikle minerallerdeki iz element tayini için oldukça etkili bir yöntemdir. SIMS ile periyodik tablodaki tüm elementleri 1-10 ppb konsantrasyonlarında ve çoğu elementin izotopları arasında fark belirlenebilir (McMohan ve Cabri 1998; Petruk, 2000; Macrae, 1995). Bu yöntem ile ayrıca, örnek yüzeyindeki organik türlerin molekül yapıları incelenebilir ve yüzeydeki yapıların dağılımını gösteren görüntüler elde edilebilmektedir (Stern, 1998). Element ve izotop içerikleri atomik absorpsiyon gibi analiz metodlarının hassasiyeti kadar yüksek duyarlılıkta ölçülebilir.

SIMS, genellikle parlatılmış mineral yüzeylerinde altın içeriğinin belirlenmesi amacı ile uygulanan bir tekniktir. Yüzeye gönderilen iyon demeti sayesinde, minimum 5-10 µm boyundaki mineral tanelerinin analizi mümkün olmaktadır (Steele vd., 2000; Hervig vd., 2004).

Analizin prensibi, numune yüzeyinde birincil iyon (Cs^+ , O^-) ışınlarının (10-60 µm çapında) oluşturduğu ikincil iyonların kütle spektrometresinde analizini içermektedir. İkincil iyonlar örnekte yüzeye yakın yerlerde (2 µm derinliğe kadar) oluştuğundan, bu yöntem bir yüzey analiz tekniği olarak değerlendirilebilir. SIMS tekniğinde; iz elementlerin ve hafif elementlerin kantitatif analizlerinde, izotop oranlarının saptanmasında, yüksek çözünürlüklü izotop dağılım harita görüntülerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Paktunç, 1996).

SIMS yöntemi; XPS, EPMA ve AES'e kıyasla 4 kat daha fazla ölçüm duyarlılığına sahiptir. Bu yüzden oldukça ince taneli (<0,1 µm çaplı), özellikle sülfürlü, arsenik ve demir oksitlerle beraber bulunan refrakter tip altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır (Jones ve Gavrilovic, 1968).

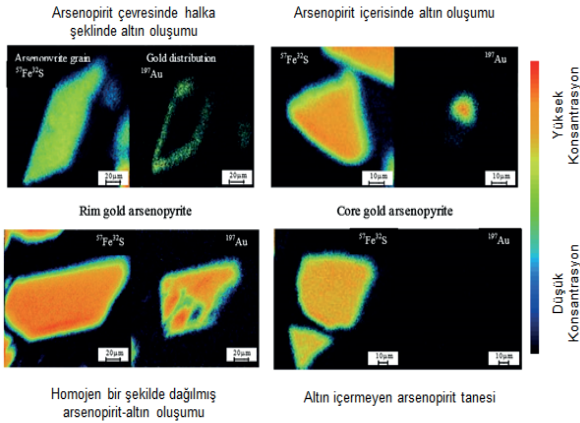
Diğer yandan, yüksek analiz duyarlılığına sahip oluşu, pratikte zaman zaman güçlüklerle yol açabilir. Bu nedenle hassas bir çalışma ortamının sağlanması gerekmektedir.

İyon demetinin uygun şekilde ayarlanması ile bazı elementler için daha hassas bir ölçüm gerçekleştirmek de mümkündür. Genellikle argon iyonları kullanılır; ancak, iyonlaşma duyarlılığı optimize etmek için oksijen ve sez-yum iyonları da kullanılmaktadır. Bu üç iyon kaynağının kullanımıyla SIMS yöntemi, AES ve XPS yöntemlerine kıyasla daha etkin ve ileri bir tekniktir.

SIMS, kendine özgü analiz tekniği ve haritalama özellikleriyle altın karakterizasyon çalışmalarında kullanılan bir kaç önemli mikro-prob tekniğinden birisidir. Pirit ve arsenopirit içerisindeki görülemeyen (invisible) altını belirlemede kullanılan SIM tekniğinde tayin limiti 0,2-0,3 ppm ($\geq 0,1$ ppm) iken diğer düşük tayin limitli mikro-prob tekniklerinde bu değer 20 ppm'e kadar ve standart mikro-prob tekniğinde ise yaklaşık 200 ppm'e kadar çıkmaktadır (Petruk, 2000; Chryssoulis vd., 1987; McMahan vd., 1998)

SIMS, sülfürlü mineraller içerisinde kapanım halinde bulunan altının belirlenmesinde kullanılan en iyi yöntem olarak gösterilmektedir. Optik mikroskop ile görülemeyen, sülfürlü minerallerin kristal fazları içerisinde mikron-altı boyutlardaki altın taneleri SIMS ile miktarsal olarak belirlenebilmektedir. Bu tip altın taneleri (<0,5µm), sülfür mineralleri içerisinde koloidal olarak saçınımlı bir şekilde ya da katı solüsyon olarak bulunurlar. SIMS tekniği, numune içerisinde, derine doğru yüksek hassasiyette koloidal altın ve katı solüsyon altını belirlemede kullanılmaktadır (0,02-0,1 µm) (Cabri ve McMahan, 1995; Goodall ve Scales, 2007).

SIMS'in bir diğer önemli özelliği ise görüntüleme özelliğidir. Bu sayede, konsantrasyonu ppm seviyelerine kadar düşük konsantrasyondaki eser miktarda bulunan elementlerin yüksek çözünürlüğe sahip elemental haritaları oluşturulabilir. Mermillod-Blondin vd. (2011), Lapa madeninden (Kanada) alınan arsenopirit taneleri içerisindeki altın dağılımlarını SIMS tekniğiyle belirlemişlerdir. Şekil 9'da arsenopirit taneleri içerisinde altın dağılımları görülmektedir. Ancak, ince arsenopirit tanelerindeki Au dağılımı ve içeriğini belirlemek SIMS ile oldukça zordur.



Şekil 9. Lapa (Kanada) madenindeki arsenopirit taneleri içerisindeki altın dağılımlarının SIMS tekniğiyle belirlenmesi (Mermillod-Blondin vd., 2011)

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Cevherin mineralojik özellikleri ve altının cevherde bulunuşu proses seçimi ve etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden birisidir. Altın tanelerinin varlığını ve diğer cevher mineralleriyle olan ilişkisini (örneğin, bağlı ya da kapanım şeklinde) tespit etmek, belirlenecek olan zenginleştirme yönteminin (örneğin, gravite, flotasyon veya liç) uygun bir şekilde seçimine yardımcı olacaktır. Altın cevherlerinin karakterizasyonunda yaygın olarak, mikroskobik (visible) altın cevherleri için EDS dedektörü donanımlı otomatik mineralojik analiz teknikleri olarak QEMSCAN ve MLA sistemleri ya da WDS detektör donanımlı EPMA yöntemleri kullanılır. Diğer taraftan çok ince ve genellikle taşıyıcı minerallerin kristal kafesinde kapanım halinde bulunan, görülemeyen (invisible) altının belirlenmesinde daha düşük tayin limitlerine sahip PIXE ve SIMS gibi mikro-prob analiz teknikleri kullanılmaktadır. Mikro-prob teknikleri, otomatik mineralojik analiz teknikleriyle beraber kullanıldıklarında mikroskobik (visible) ve kapanım halindeki (invisible) altının karakterizasyonunda çok daha etkili bir yaklaşım olmaktadır. Uygun tayin limitlerine sahip sistemlerin kullanılması doğru cevher karakterizasyonu açısından önemli olup, uygun proses seçimiyle beraber cevher ya da konsantrelerde yüksek metal kazanımları gerçekleştirilebilecektir.

KISALTMALAR

μ -PIXE: Micro-particle-induced X-ray emission; AES: Auger electron spectroscopy; AIA: Automated image-analysis; BSE: Back scatter electron; EDS: Energy dispersive spectroscopy; EDX: Energy-dispersive X-ray analysis; EELS: Electron energy loss spectroscopy; EMP: Electron microprobe; EPMA: Electron-probe microanalysis; XPS: X-ray photoelectron spectroscopy; IA: Image analyzer; IMMA: Ion microprobe mass analysis; RBS: Rutherford backscatter spectroscopy; SAES: Scanning Auger electron spectroscopy; SALI: Surface analysis by laser ionization; SE: Secondary electron; SEM: Scanning electron microscopy; SIMS: Secondary-ion mass spectrometry; STEM: Scanning transmission electron microscopy; TEM: Scanning transmission electron microscopy; TOF-LIMS: Time-of-flight laser-ionization mass spectrometry; TOF-RIMS: TOF resonant-ionization mass spectrometry; VUV-TOF-LIMS: Vacuum ultraviolet TOF-LIMS; WDX: Wavelength-dispersive X-ray analysis; XRD: X-ray diffraction; XRF: X-ray fluorescence

KAYNAKLAR

- Adams, M., 2016. Gold Ore Processing: Project Development and Operations. 2nd Ed. Elsevier.
- Adams, M.D., Burger, A.M., 1998a. Characterization of Carbonaceous Preg-robbars and Abraded Carbon in Gold Residues. In: CIM Montréal'98. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, pp 8.
- Adams, M.D., Burger, A.M., 1998b. Characterization and Blinding of Carbonaceous Preg-robbars in Gold Ores. Miner. Eng. 11 (10), 919-927.
- Adams, M.D., Swaney, S.J., Friedl, J., Wagner, F.E., 1996. Preg-robbing Minerals in Gold Ore and Residues. In: Hidden Wealth. SAIMM, Johannesburg, 163-172.
- Agangi, A., Przybyłowicz, W., Hofmann, A., 2015. Trace Element Mapping of

- Pyrite from Archean Gold Deposits – A Comparison between PIXE and EPMA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 348, 302–306.
- Andersen, J.C.Ø., Rollinson, G.K., Snook, B., Herrington, R., Fairhurst, R.J., 2009. Use of QEMSCAN for the Characterization of Ni-rich and Ni-poor Goethite in Laterite Ores. *Minerals Engineering*, 22, 1119-1129.
- Andrews, L., 2007. The Use of Electron Microbeam Techniques in Metallurgical Analysis, *SAIMM*, 107, 79-82.
- Ashley, P.M., Creagh, C., Ryan, C., 2000. Invisible Gold in Ore and Mineral Concentrates from the Hillgrove Gold-Antimony Deposits, NSW, Australia. *Mineralium Deposita*. 35, 285-301.
- Boyle, R.W., 1979. The Geochemistry of Gold and Its Deposits. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 280.
- Cabri, L.J., 1987. The Mineralogy of Precious Metals: New Development and Metallurgical Implication, *Canadian Mineralogist*, 25, 1-7.
- Cabri, L.J., Campbell, J.L., 1998. The Proton Microprobe in Ore Mineralogy (Micro-PIXE Technique), In *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*, Eds. L.J. Cabri, And D.J. Vaughan, Mineral. Assoc. Can., Short Course, 27, 181-198.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., 1991. Comparison of in-situ Gold Analyses in Arsenian Pyrite. *Applied Geochemistry*, 6, 225-230.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., De Villiers, J.P.R., Gilles Laflamme, J.H., Buseck, P.R. 1989. The Nature of “Invisible” Gold in Arsenopyrite, *Canadian Mineralogist*, 27, 353-362.
- Cabri, L.J., Jackson, S.E., 2011. New Developments in Characterization of Sulphide Refractory Gold Ores. In *Proceedings of World Gold 2011*, Organized By Metsoc, 51-62.
- Cabri, L.J., McMahon, G., 1995. SIMS Analysis of Sulfide Minerals for Pt and Au: Methodology and Relative Sensitivity Factors (RSF). *The Canadian Mineralogist*, 33, 349-359.
- Cabri, L.J., Newville, M., Gordon, R.A., Crozier, E.D., Sutton, S.R., McMahon, G., Jiang, D-T., 2000. Chemical Speciation of Gold in Arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1265-1281.
- Can, N.M., Çelik, İ.B., 2009. Proses Mineralojisi: Cevher Hazırlamadaki Önemi, Ölçüm Yöntem ve Araçları-Bölüm 1, *Madencilik Dergisi*, 48, 43-53.
- Celep, O., 2011. Refakter Cevherlerden Siyanür Liçiyile Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, KTU Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, S.167.
- Celep, O., 2015. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi (Processing of Gold Ores), Türkiye Alim Kitapları, IstEin Imprint Der, Deutschland/Almanya, ISBN 13 9783639672138, P.221.
- Celep, O., Alp İ., Deveci, H., 2011. Improved Gold and Silver Extraction from a Refractory Antimony Ore by Pre-treatment with Alkaline Sulphide Leach, *Hydrometallurgy*, 105, 3-4, 234-239.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M., 2008. The Effect of Mineralogical Structure on the Cyanidation of Gold Ores, *Geosound*, 52, 43-53.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M., 2009. Characterization of Refractory Behaviour of a Complex Gold/Silver Ore by Diagnostic Leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 707-713.
- Celep, O., Alp, İ., Paktunç, D., Thibault, Y., 2011. Implementation of Sodium Hydroxide Pretreatment for Refractory Antimonial Gold and Silver Ores, *Hydrometallurgy*, 108, (1-2), 109-114.
- Celep, O., Serbest, V., 2015. Characterization of an Iron Oxy/Hydroxide (Gossan Type) Bearing Refractory Gold and Silver Ore by Diagnostic Leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (4), 1286-1297.

- Chen, T.T., Cabri, L.J., Dutrizac, J.E., 2002. Characterizing Gold in Refractory Sulfide Gold Ores and Residues, *JOM*, 54, 12, 20-22.
- Chryssoulis, S., Dunne, R., Coetzee, A., 2004. Diagnostic Microbeam Technology In Gold Ore Processing, *JOM*, 56, 7, 53-57.
- Chryssoulis, S.L., 1997. Gold "Preg-robbing" by Pyrite: Natural and Process Induced. In: Austin, J. (Ed.), *Proceedings of 29th CMP*, Ottawa. CIM, Montreal, 1-12.
- Chryssoulis, S.L., Cabri, L.J., 1990. Significance of Gold Mineralogical Balances in Mineral Processing. *Trans. Instn. Min. Metall, Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.*, 99, C1-C10.
- Chryssoulis, S.L., Cabri, L.J., Salter, R.S., 1987. Direct Determination of Invisible Gold in Refractory Sulfide Ores. In *Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy*, New York: Pergamon Press. 235-244.
- Chryssoulis, S.L., Grammatikopoulos, T.A., 2003. Forms of Gold. In: Eliopoulos D.G. et al., *Mineral exploration and sustainable development*, Millpress, 961-964.
- Chryssoulis, S.L., McMullen, J., 2016. Mineralogical Investigation of Gold Ores, Chapter 5, In *Gold Ore Processing-Project Development and Operations*, Ed. Mike Adams, Elsevier, 57-93.
- Coetzee, L.L., Theron, S.J., Martin, G.J., Van Der Merwe, J.D., Stanek, T.A., 2011. Modern Gold Departments and Its Application to Industry *Minerals Engineering*, 24, 565-575.
- Cook, N.J., Chryssoulis, S.L., 1990. Concentrations of 'Invisible' Gold in Common Sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 28 (1), 1-16.
- Cousens, D.R., Rasch, R., Ryan, C.G., 1997. Detection Limits and Accuracy of the Electron and Proton Microprobe. *Micron*, 28, 231-239.
- Fandrich, R., Gu, Y., Burrows, D., Moeller, K., 2007. Modern SEM-Based Mineral Liberation Analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 84, 310-320.
- Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery. *Hydrometallurgy*, 30, 1-3, 127-162.
- Foya, S.N., Reimold, W.U., Przybylowicz, W.J., Gibson, R.L., 1999. PIXE Microanalysis of Gold-Pyrite Associations from the Kimberley Reefs, Witwatersrand Basin, South Africa, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 158, 588-592
- Gasparrini, C., 1983. The Mineralogy of Gold and Its Significance in Metal Extraction. *Canadian Mining & Metallurgical Bulletin*, 76, 144-153.
- Genkin, A.D., Bortnikov, N.S., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, Y.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, A.L., Gamyarin, G.N., 1998. A Multidisciplinary Study of Invisible Gold In Arsenopyrite From Four Mesothermal Gold Deposits In Siberia, Russian Federation, *Economic Geology*, 93, 463-487.
- Goodall, W. R., 2008. Characterisation of Mineralogy and Gold Department for Complex Tailings Deposits Using QEMSCAN, *Minerals Engineering*, 21, 518-523
- Goodall, W.R, Scales, P.J, Ryan, C.G., 2005a. Applications of PIXE and Diagnostic Leaching In The Characterisation of Complex Gold Ores, *Minerals Engineering*, 18, 1010-1019.
- Goodall, W.R, Scales, P.J., Butcher, A.R., 2005b. The Use of QEMSCAN and Diagnostic Leaching In the Characterisation of Visible Gold in Complex Ores, *Minerals Engineering*, 18, 877-886.
- Goodall, W.R., 2005. The Economic Recovery of Gold from Complex Ores, *Doktora Tezi, Melbourne Üniversitesi, Avustralya*, p.288.
- Goodall, W.R., Butcher, A.R., 2012. The Use of QEMSCAN in Practical Gold Department Studies", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 121, 199-204.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., 2007. An Overview of the Advantages and Disadvantages of the Determination of

- Gold Mineralogy by Automated Mineralogy, Minerals Engineering, 20 (5), 506-517.
- Halden, N.M., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., 1995. PIXE Analysis in Mineralogy and Geochemistry. The Canadian Mineralogist, 33, 293-302.
- Harris, D.C., 1990. The Mineralogy of Gold and Its Relevance to Gold Recoveries, Mineral Deposita, 25, 3-7.
- Hausen, D.M., 2000, Characterizing the Textural Features of Gold Ores for Optimizing Gold Extraction, JOM, April, 14-16.
- Haycock, 1937. The Role of the Microscope in the Study of Gold Ores, Transactions, Volume XL, 1937, 405-414.
- Healy, R.E., Petruk, W., 1990. Petrology of Au-Ag-Hg Alloy and Invisible Gold in the Trout Lake Massive Sulfide Deposit, Flin Flon, Manitoba. The Canadian Mineralogist, 28, 189-206.
- Henley, K., 1992. A review of Recent Developments in the Process Mineralogy of Gold. Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. Kalgoorlie, AusIMM.
- Hervig, R.L., Mazdab, F.K., Danielson, L., Sharp, T.G., Hamed, A., Williams, P., 2004. SIMS Microanalysis for Au in Silicates. American Mineralogist, 89, 498-504.
- Jones, K.W., Berry, W.J., Borsay, D.J., Cline, H.T., Conner, W.C., Fullmer, C.S., 1997. Applications of Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Emission (SRIXE), X-Ray Spectrometry, 26 (6), 350-358.
- Jones, M.P., J. Gavrilovic. 1968. Automatic Searching Unit for the Quantitative location of Rare Phases by Electron Microprobe X-Ray Microanalysis. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 77, B137-B143.
- Komnitsas, C., Pooley, F.D., 1989. Mineralogical Characteristics and Treatment of Refractory Gold Ores, Minerals Engineering, 2 (4), 449-457.
- Kossowsky, R. 1983. Designing an Analytical Microscopy Laboratory. Journal of Metals, 35 (3), 47-54.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G., Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, Mineral Engineering, 7 (10), 1213-1241.
- Lane, G.R., Martin, C., Pirar, E., 2008. Techniques and Applications for Predictive Metallurgy and Ore Characterization Using Optical Image Analysis. Minerals Engineering, 21, 568-577.
- Lastra, R., 2007. Seven Practical Application Cases of Liberation Analysis. Int. J. Miner. Process., 84, 337-347.
- Latti, D., Doyle, J., Adair, B.J.I., 2001. A QEM*SEM Study of A Suite of Pressure Leach Products from A Gold Circuit, Minerals Engineering, 14 (12), 1671-1678.
- Macrae, N.D., 1995. Secondary Ion Mass Spectroscopy and Geology. The Canadian Mineralogist, 33, 219-236.
- Marsden, J.O., House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction. Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Mcmahon, G., Cabri, L.J., 1998. The SIMS Technique in Ore Mineralogy. In: Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy, Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan, Mineral. Assoc. of Canada, Short Course, 27, 199-224.
- Mermillod-Blondin, R., Bouzahzah, H., Benzazoua, M., Marion, P., Valle, N., Mathieu, S., Cousin, P., 2011. Process Mineralogy of the Refractory Gold Part of the Lapa Ore Deposit, In Proceedings of World Gold 2011, Metsoc of CIM, 73-85.
- Nazari, A.M., Ghahreman, A., Bell, S., 2017. A Comparative Study of Gold Refractoriness by the Application of QEMSCAN and Diagnostic Leach Process, International Journal of Mineral Processing 169, 35-46.
- Newbury, D.E., 1986. Advanced Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York.
- Paktunç, D., 1996, Yerbilimlerinde Mikroanalitik Yöntemler, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 46, 41-49.
- Paktunç, D., Kingston, D., Pratt, A., 2006.

Distribution of Gold in Pyrite and In Products of Its Transformation Resulting from Roasting of Refractory Gold Ore. *The Canadian Mineralogist*, 44, 213-227.

Petruk, W., 2000. *Applied Mineralogy in the Mining Industry*, Elsevier, Amsterdam, 268 S.

Prasad, M.S., Mensah-Biney, R., Pizarro, R.S., 1991. Modern Trends in Gold Processing - Overview. *Minerals Engineering*, 4 (12), 1257-1277.

Pratt, A., Duke, N., 2003. Characterizing The Distribution of Gold In Pyritic Sulfide Ore, *JOM*, 55 (4), 51-54.

Pyke, B.L., Johnston, R.F., Brooks, P., 1999. Characterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore, *Minerals Engineering*, 12 (8), 851-862.

Reed, S.J.B. 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy In Geology*, 2nd Ed., Cambridge University Press, New York, Melbourne, 232 S.

Reed, S.J.B., 1990. Recent Developments in Geochemical Microanalysis, *Chemical Geology*, 83 (1-2), 1-9.

Spry, P.G., Chryssoulis, S., Ryan, C.G., 2004. Process Mineralogy of Gold: Gold from Telluride-Bearing Ores, *JOM*, 60-63.

Steele, I.M., Cabri, L.J., Gaspar, J.C., McMahon, G., Marquez, M.A., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Comparative Analysis of

Sulfides for Gold Using SXRF and SIMS. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1-10.

Sutherland, D., Gottlieb, P., 1991. Application of Automated Quantitative Mineralogy in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, 4 (7-11), 753-762.

Tanaka, M., Takeguchi, M., Furuya, K., 2008. X-Ray Analysis and Mapping by Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Electron Microscope, *Ultramicroscopy*, 108, 1427-1431.

Vaughan, J.P., 2004. The Process Mineralogy of Gold: The Classification of Ore Types, *JOM*, 56 (7), 46-48.

Venter, D., Chryssoulis, S.L., Mulpeter, T., 2004. Using Mineralogy to Optimize Gold Recovery by Direct Cyanidation, August, *JOM*, 53-56.

Zhou, J., Gu, Y. 2016. Geometallurgical Characterization and Automated Mineralogy of Gold Ores, Chapter 6, In *Gold Ore Processing-Project Development and Operations*, Edited By Mike Adams, Elsevier, 95-110.

Zhou, J., Jago, B., Martin, C., 2004. Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores, *SGS Mineral, Lakefield Research Limited*, 2004-03.

Zhou, J.Y., Cabri, L.J., 2004. Gold Process Mineralogy: Objectives, Techniques, and Applications, *JOM*, 56 (7), 49-52.