

Turhal Antimuan Cevheri Üzerine Mineralojik Etüd ve Flotasyonla Konsantrasyon Tecrübeleri [*]

Yazan : Dr. Raşit Tolun

Maden Turhal'dan 7 km. mesafede ovanın N-W yamacı üzerinde, Sivas-Samsun tren hattına 1 km. mesafede bulunmaktadır. Burada yamaçlar, diabazlar tarafından katedilmiş Paleozoik kristallin şistlerden müteşekkildir (1). Maden civarında şimdi oldukça aşınmış olan Üst Kretase kalker örtüsü, bir çok yerlerde antimoniti havi kuvars damarlarının apofizleri tarafından katedilmiştir (2). Bu vaziyet madenin, kalker örtüsünden daha genç olduğunu belirtmektedir. Anadolu'da mevcut madenlerin ekserisinde olduğu gibi bunun da üçüncü devirde meydana gelmiş olması gerekir.

Üç km. uzunluğunda ve bir km. genişliğinde bir sahayı kaplıyan maden mıntakasında damarlar iki şekilde bulunmaktadırlar: a) yatar damarlar, tavanda grafitli şistler ve tabanda serisitli şistler arasında, 15-60° kuzeye meyilli olarak uzanmaktadırlar. b) çapraz damarlar, ekseriya şakulî vaziyette bulunmakta ve yatar damarları bir çok yerlerde kesmektedirler. Bu damarların üst kısmındaki antimonit tamamen okside olmuş vaziyette bulunmaktadır. Kalınlığı bazen 2-3 metreyi bulan bu damarların antimonitçe ortalama zenginliği % 20 dir.

Mineraloji :

Numunelerin ekserisi kuvars içinde asiküler antimonit billurlarını ihtiva etmektedirler. Bu billurların büyük-

lükleri çok değişik manzara arz etmektedirler. Meselâ, bir kaç cm. büyüklüğündeki, gangtan kolaylıkla ayrılabilen parçaları yanında, kuvarsla çok ince karışmış mikroskopik antimoniti hâvi numuneler de bulunmaktadır (foto 1. A, B). Mikroskop altında kuvars billurları ondülöz sönmeleriyle filonien karakterlerini belirtmekte ve iki billûrlaşma safhası arz etmektedirler. Yalnız küçük taneli mıntakalar antimonitle karışıktır. O halde cevher birinci safhada gelmiştir. Ekseriya, antimonit billurlarının kenarları beyaz, sarı veya kahverengi antimuan okruna tahavvül etmiştir. Mineralojik bakımdan bu okrlar, stibikonit ve servantitten müteşekkildirler (foto 2. A, B).

Stibikonit beyaz, sarı veya daha koyu renklerde olup, yağlı bir parlamış arz etmektedir. Kırılma endisi 1,69 ile 1,74 arasında olup, maksimum kırılma farkı ($n_g - n_p = 0,003$) çok zayıftır. Parlak satıhlarda, sertliği antimonitle ($2 B^+$) ve parlaklık kuvveti blendle birdir. Pembe krema renkli ve pleokroiktir. Analizör altında, sarı turuncu dahilî refleksyonlar görülmektedir.

Servantit daha ince taneli olup bazan fibröz veya fibroradié manzaralar da arz etmektedir. Kırılma endisi 1,88 ile 2,06 arasında olup, max. kırılma farkı takriben 0,020 dir. Parlak satıh üzerinde stibikonitle aynı hassaları haizdir.

[*] İsviçre'de tahsilim esnasında yaptığım bu etüdü, memleketimize ait olması münasebetiyle, mecmuamızda yayınlamayı uygun gördüm.

Nadiren kuvars içinde çok küçük allotriomorfpirit tanelerine (max. 0.2mm.) raslanmaktadır. Elimdeki numuneler, zannıma göre damarların nispeten üst kısmına ait olduğundan burada piritten ziyade limonite raslanmaktadır. Damarların yan kısımlarından alınmış numuneler ise serisitli ve kalkerlidir. Çok nadir olarak küçük mispikle benziyen ve fakat arsenik reaksiyonu vermedikleri için gudmundit (FeSbS) olarak tâyin olunan idiomorf billurlara ve pleokroik turmalin (ng: kahverengi veya mavi gri, np: renksiz) billurlarına da raslanmaktadır. Maximum büyüklüğü 0,05 mm.

Kimyevî kantitatif analiz neticesinde

% 17,-	Sb ₂ S ₃
% 7,5	Sb ₂ O ₄ · nH ₂ O
% 2,2	Fe ₂ O ₃
% 1,3	CaCO ₃
% 72,-	SiO ₂

bulunmuştur. Arsenik ve bazı numunelerde nikel eser olarak tesbit edilmiştir.

Flotasyonla konsantrasyon tecrübeleri:

Antimonitin (d: 4,65) ve kuvarsin (d: 2,65) izafî sıklıkları arasındaki fark oldukça yüksek olmasına rağmen, antimonitin ve okrunun (D: 2) kuvarsa (D: 7) nazaran sertliklerinin çok düşük olması gravimetrik usullerle iyi randımanlı konsantrasyon elde etmeyi imkânsız kılmaktadır. Halbuki antimonit flotasyonla çok iyi ayrıldığından ve iyi bir reküparasyon için ince öğütmek gerektiğinden, likuasyon için çalışılmaya tenoru kifayet etmiyen cevherin konsantrasyonu için en elverişli metot flotasyondur.

Elimdeki cevherin arsenikli mineralleri ihtiva etmemesi konsantrasyon denemelerini çok basitleştirmiş bulun-

Seri No.	Reaktifler	Kondisyonman müddeti	Flotasyon müddeti	Konsantrasyona geçen	Tenörler % Sb		Randıman
					Konsantrasyon	Tailing	
I	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 1 damla terpineol	2 dak.	2 dak.	20 %	62 %	5,75 %	74,7 %
I	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 1/2 cm ³ % 1 lik ksantat sol., 1 damla terpineol	2 dak.	2 dak.	26 %	52,3 %	4,52 %	80 %
I	1/2 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 1/2 cm ³ H ₂ SiF ₆ . N.	2 dak.	2 dak.	22,2 %	58,2 %	6 %	73,5 %
II	5 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 2 damla terpineol	2 dak.	3 dak.	8,36 %	51 %	2,9 %	62 %
II	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 1/4 cm ³ aerofloat B.	2 dak.	4 dak.	20,6 %	23,4 %	2,2 %	73,5 %
II	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2N, 1/4 cm ³ aerofloat B, 1 cm ³ % 1 lik Na ₂ S ₂ O ₃ sol.	2 dak.	4 dak.	18,2 %	28,4 %	2,1 %	75 %
II	1 cm ³ % 1 lik Na ₂ CO ₃ sol., 1/4 cm ³ aerofloat B.	5 dak.	10 dak.	17,2 %	12,5 %	5,2 %	32 %
II	1 damla Na ₂ SiO ₃ tek., 1/4 cm ³ aerofloat B.	5 dak.	6 dak.	17,5 %	13,6 %	4,75 %	33,7 %

makta ve fakat antimonitin dörtte birinin okulaşmış olması elde edilen randımanların nispeten düşük olmasına sebep olmuştur.

Yapılan tecrübeler aşağıdaki tabloda kısaltılarak gösterilmiştir. Bunlardan I No. 1 seriyeye ait olanlar, 0,25 mm. lik elekten geçmiş takriben % 16 antimuan ihtiva eden cevherle, küçük cam laboratuvar selülünde yapılmıştır. Her biri için 10 ar gr. cevher kullanılmış ve 60 cm³ lük pülp de flote edilmiştir.

II No. 1 seriden olanlar, 250 cm³ lük Dorr mikroselülünde, 1 mm. lik elekten geçmiş takriben % 6,7 antimuan ihtiva eden cevherle yapılmıştır. Her tecrübe için 25 gr. cevher kullanılmıştır.

Tablodaki ilk nazarı dikkati çeken nokta randımanların %80 i geçmeyişidir. Buna sebep antimuan okularının fena flote olmalarıdır. Mikroskop altında muayene edildiği zaman tailinglerde büyük miktarda kaldığı görülmektedir.

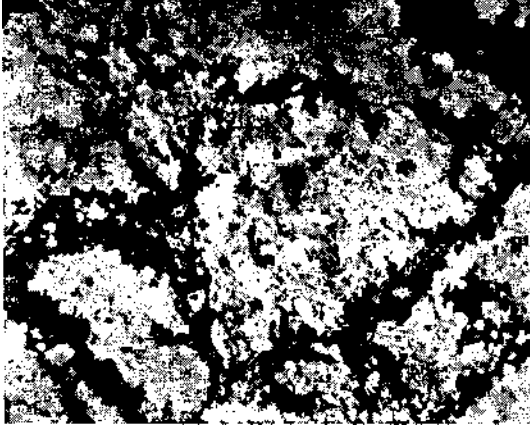
Antimonitin Na₂S ile münhal kompleks vücuda getirmesi, bu oksitlerin sülfürasyonla aktive edilmesine mani olmaktadır. Na₂S₂O₃ gerek pülpdeki Fe⁺⁺⁺ ionlarını Fe⁺⁺ ya tahvil ettiği ve gerek antimuan tuzlarıyla gayrimünhal oksisülfür teşkil etmesiyle randımanı kısmen arttırmışsa da, bu nokta üzerinde daha: değişik tecrübeler ihtiyacı vardır.

Belasch (3) tarafından da belirtildiği gibi, aerofloat antimoniti çok iyi flote ettirmektedir. Asit muhitte değişik pH larda, çok iyi flote etmesine rağmen, kalevî muhitte yapılan tecrübelerin randımanları çok fenadır. Bununla beraber, mispikelli cevherlerin flotasyonu için pH. 9 civarında tecrübeler yapılması gerekir (4).

Umumiyet itibariyle yukardaki tecrübeler, flotasyonla antimonit konsantrasyonlarının kolayca elde edilebileceğini göstermekte olup endüstriyel bir proje yapılabilmesi için daha büyük ölçüde tecrübeler ihtiyacı vardır.



(A) Kupmensler
(A) Coupes minces



Şekil }
Fig. } 1

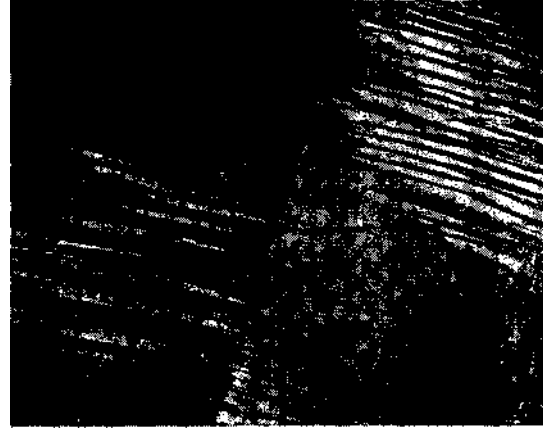
Büyültme 50: 1.

Opak kısım : Antimonit
şeffaf kısım : Kuvars

Gross. 50 : 1.

Cristaux opaques : Stibine
plages transparentes : Quartz.

(B) Parlak satıhtar
(B) Surfaces polies



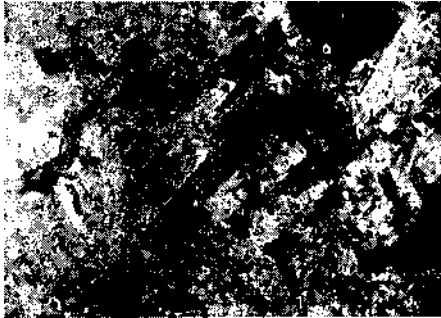
Şekil }
Fig. } 1

Büyültme 25 : 1.

Analizör altında antimonit

Gross. 25 : 1.

Stibine entre nicols croisés



Şekil }
Fig. } 2

Büyültme 250: 1
gri (hakikatte sarı)
billurlar: stibikonit

Gross. 250: 1.

Cristaux gris (en réalité jaunâtre) :
stibiconite.



Şekil }
Fig. } 2

Büyültme 15: 1
beyaz: antimonit
gri: antimuan okru

Gross. 15: 1.

Plage Claire: stibine
Plage gris: ocre d'antimoine

Etude Minéralogique et les Essais de Flotation sur le Minerai d'Antimoine de Turhal [*]

Par: Dr. Raşit Tolun

La mine est située à 1 km. de la ligne de chemin de fer Sivas - Samsun, sur la pente N-W et une plaine se trouvant à 7 km. de Turhal. Les pentes sont formées par des schistes cristallins du Paléozoïque (1), qui sont traversés par des diabases. La couverture de calcaire de Crétacé supérieur, qui est presque complètement érodée sur le gisement, est traversée par des apophyses des filons de quartz contenant de la stibine. Le gisement doit donc être plus jeune que cette couverture de calcaire. On peut lui attribuer, comme à la plupart des gisements anatoliens, l'âge tertiaire.

La région minéralisée a une longueur de 3 km., sur une largeur d'un km. Les filons se présentent sous deux formes différentes: a) en filons - couches, concordant dans des schistes verts qui se dirigent de O-W et se penchant de 15-60° vers le Nord. b) En filons transversaux, la plupart verticaux, qui traversent les filons-couches à différents endroits. Sur une profondeur de 5 m, la stibine s'est transformée en ocre d'antimoine. L'épaisseur de ces filons atteint quelquefois 2-3 mètres et la richesse en stibine est en moyenne de 20 %.

Minéralogie :

La plupart des échantillons contient des cristaux aciculaires de stibine dans

du quartz. La grandeur de ces cristaux est très variable. Ainsi, à côté des cristaux de stibine de plusieurs cm. de grosseur facilement détachable de la gangue, il existe des morceaux gris-noir contenant des cristaux microscopiques de stibine intimement mélangés avec du quartz (Photo A, B.). Sous le microscope, on voit des grains de quartz à extinction onduleuse, montrant des caractères filoniens. On remarque facilement deux temps de cristallisation. Seulement les petits grains sont entremêlés avec de la stibine. Or, c'est au premier temps de recristallisation que le minerai fut amené.

Très souvent le contour des cristaux de stibine est oxydé en ocre d'antimoine de couleur blanche, jaune ou brune. Au point de vue minéralogique, cette ocre est formée par de la stibiconite ($Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5 \cdot nH_2O$) et de la cervantite ($Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$) (Photo 2 A,B). La stibiconite est de couleur blanche, jaune ou encore plus foncée, à éclat gras. Son indice de réfraction est entre 1,69 et 1,74. Sa biréfringence maximum est très faible ($n_g - n_p = 0.003$). En surface polie, elle est très bien polie et de dureté semblable à celle de la stibine; soit 2 B+ de Talmage. Son pouvoir réflecteur est semblable à celui de la blende, mais elle est de couleur crème-rosée et pléochroïque. Sous l'analyseur

(*) Il nous a paru intéressant de publier dans notre revue, ce travail effectué par moi lors de mes études en Suisse, et dont le sujet concerne une mine de notre pays.

on ne voit que des réflexions internes jaune-orange. La cervantite est très finement grenue, quelquefois fibreuse et fibroradiée. Son indice de réfraction varie de 1,88 à 2,06 et sa biréfringence maximum est environ 0.020. En lumière réfléchie, elle apparaît comme la stibiconite.

Rarement on rencontre des grains de pyrite de très petite dimension (maximum 0,2 mm.), allotriomorphes, isolés dans du quartz. On rencontre plus souvent des plages de limonite formées à partir de la pyrite. Car ces échantillons appartenaient probablement à la partie supérieure des filons. On a parfois des morceaux appartenant aux bords des filons, contenant de la séricite et de la calcite. Plus rarement encore, on voit des cristaux idiomorphes de gudmun-

dite ressemblant à des cristaux de mispickel, mais ne donnant point de réactions d'arsenic sur les empreintes. On décèle également des cristaux pléochroïques de tourmaline (ng: brun ou gris bleu, np: incolore) d'une grandeur de 0,05 mm. au maximum.

D'après les résultats de l'analyse quantitative, la composition chimique du minerai correspond à:

17	%	Sb ₂ S ₃
7,5	%	Sb ₂ O ₄ -nH ₂ O
2,2	%	Fe ₂ O ₃
1,3	%	CaCO ₃
72	%	SiO ₂

L'arsenic et dans quelques échantillons le nickel n'ont pu être décelés que comme trace.

No. de la série	Réactifs	Durée conditionnement	Durée de flottation	% flotté	Teneur en % Sb		Rendement
					Concentré	Tailing	
I	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 1 goutte de Terpinéol	2 min.	2 min.	20 %	62 %	5,75 %	74,7 %
I	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 1/2 cm ³ d'une solution de Xanthate à 1 %. 1 goutte de Terpineol	2 min.	2 min.	26 %	52,3 %	4,52 %	80 %
I	1/2 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 1/2 cm ³ H ₂ SiF ₆ . N	2 min.	2 min.	22,2 %	58,2 %	6 %	73,5 %
II	5 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 2 gouttes de terpinéol	2 min.	2 min.	8,36 %	51 %	2,9 %	62 %
II	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 1/4 cm ³ aerofloat B	2 min.	2 min.	20,6 %	23,4 %	2,2 %	73,5 %
II	1 cm ³ H ₂ SO ₄ . 2 N, 1 cm ³ aerofloat B, 1 cm ³ d'une solution de Na ₂ S ₂ O ₃ à 1 %	2 min.	2 min.	18,2 %	28,4 %	2,1 %	75 %
II	1 cm ³ d'une sol. de Na ₂ CO ₃ à 1 % , 1/4 cm ³ aerofloat B	2 min.	2 min.	17,2 %	12,5 %	5,2 %	32 %
II	1 goutte de Na ₂ SiO ₃ sol tech. 1/4 cm ³ aerofloat B.	2 min.	2 min.	17,5 %	13,6 %	4,75 %	33,7 %

Concentration mécanique du minerai par flottation :

Bien que la différence entre les poids spécifiques de la stibine (4,65) et du quartz (2,65) soit assez grande, étant donné la faible dureté de la stibine (2) et de l'ocre par rapport à celle du quartz (7), les minéraux métallifères lourds se laissent broyer plus facilement que la gangue. Ainsi les petits grains sont de poids spécifique plus élevé que les grands. En outre pour une bonne récupération, le minerai doit être broyé aussi finement que possible. Dans ces conditions, les procédés de classification gravimétrique ne conviendront pas, tandis que l'aptitude excellente de la stibine au flottage permettrait de la concentrer avec des rendements meilleurs.

Etant donné l'absence des minéraux arcénicaux dans le minerai à concentrer, les essais de flottation devinrent très simples, mais la présence de l'ocre d'antimoine en quantité assez élevée a causé une diminution considérable sur les rendements de la récupération.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant. Les essais qui appartiennent à la série No. 1, sont effectués avec le minerai passé au tamis de 0,25 mm., contenant 16 % de Sb, dans une cellule en verre de 60 cm³. Pour chacun de ces essais, on s'est servi de 10 gr. de minerai, Ceux appartenant à la série No. II sont faits

dans la micro - cellule Dorr de 250 cm³ avec le minerai à 6,7 % de Sb, passé au tamis de 1 mm. 25 gr. de minerai a été employé pour chaque essai.

On remarque, en premier lieu, que les rendements n'arrivent pas à dépasser 80 %. C'est à cause de la mauvaise aptitude au flotage de l'ocre d'antimoine et la formation de sulfosels solubles d'antimoine et de sodium ne permet pas une activation par le sulfure de sodium. Une addition de Na₂S₂O₃ augmente partiellement le rendement par suite de formation de l'oxysulfure d'antimoine insoluble et en réduisant les ions ferriques activateurs du quartz. L'activation de l'ocre d'antimoine demande encore une multitude d'essais.

La stibine flotte particulièrement bien avec de l'aérofloat. Celui-ci avait été d'ailleurs signalé, comme le meilleur collecteur de la stibine par Belasch (3).

En milieu acide, le changement de pH n'influence pas d'une manière apparente sur le rendement qui reste toujours très bon. Tandis qu'en milieu alcalin les rendements sont médiocres. Mais, avec le minerai contenant du mispickel on est forcé de travailler au pH 9 (4).

En général, les résultats obtenus au cours de ce travail nous indiquent qu'une concentration par flottation est facilement réalisable. Pour un projet industriel, on a besoin des essais de plus grande échelle.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 — Berg, Z. Dtsch. Geol. LXII (1910) 462.
- 2 — Maucher, Metallwirtschaft 17 (1938) 617; Fort. Min. Petr. 22 (1937) XLVI.
- 3 — Belasch, Chem. Centr. (1936) II 2983.
- 4 — Ladame ve Hiller, M. T. A. raporlanna, Derleme.