

SIYANÜRLE İLGİLİ BİLGİ NOTU-KMO

30.06.2022

Siyanür (CN⁻), bir karbon ve ona üçlü bağ ile bağlanmış bir azot içeren C≡N fonksiyonel grubuna sahip bileşiklere verilen isimdir. Bu grup içerisinde en yaygın olarak hidrojen siyanür gazı ve basit siyanür tuzları (sodyum siyanür ve potasyum siyanür) bulunur. Bu bileşikler doğada belirli bakteri, mantar ve algler tarafından üretildiği gibi badem, kayısı, kiraz, elma, şeftali ve erik çekirdeklerinde bulunur^[1], 2000'den fazla bitki çeşidi tarafından otçul hayvan ve böceklerle karşı doğal bir savunma mekanizması olarak üretilir^[2]. Siyanür doğada kolaylıkla reaksiyona girerek ve değişken stabilitedeki bileşik ve tuzlar oluşturmaya veya indirgenmeye müsait olsa da, çok düşük konsantrasyonlarda dahi birçok canlı organizma ve sucul yaşam için toksiktir. Siyanür bileşikleri halihazırda doğal olarak bulunmasına rağmen, çevredeki siyanür çoğunlukla insan faaliyetleri sonucunda oluşmaktadır^[1]. İnsan yapımı siyanürlerin en baskın olarak kullanıldığı alanlar, çelik, elektro-kaplama, madencilik ve kimya endüstrileridir^[3].

Siyanür Toksikitesi

İnsanlarda siyanür toksisitesi en yaygın olarak siyanür gazının solunmasından veya siyanür tuzlarının yutulması nedeniyle oluşur. Düşük miktarlarda siyanüre maruz kalma, baş dönmesi, baş ağrısı, bulantı ve kusma, hızlı nefes alma ve yüksek kalp atışı gibi semptomlara yol açabilir ve bu semptomların gelişmesi genellikle dakikalar ve saatler içinde olur. İnsanlar için ortalama olarak 200 mg yutma veya 270 ppm (veya mg/L) hava yoluyla maruz kalma, hızlı şekilde öldürücüdür^[3].

Balıklar ve sucul omurgasızlar, siyanüre maruz kalma durumuna karşı oldukça hassastır. 20 µg/L üzerindeki serbest siyanür konsantrasyonları birçok türün ölümüne sebep olur ve 200 µg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlar çoğu balık türü için oldukça toksiktir. Siyanür, canlı organizmalarda birikim (biyoakümülyasyon) veya besin zincirinde biyolojik olarak birikme (biyomagnifikasyon) eğilimi göstermez^[3].

Siyanür ve Madencilik

Altın tipik olarak cevherler içerisinde çok düşük konsantrasyonlarda, genellikle 10 g/ton mertebelerinde bulunur^[3]. Bu sebeple soy metal özelliği gösteren altını bu cevher içerisinden seçerek almak için öncelikle onu sulu bir ortamda çözündürmek gerekir. Metallerin çözündürülmesi sürecine "özütme/liç işlemi" (ing. leaching) denir ve bu hidrometalürjik işlem için genellikle %0.01-0.05 oranında siyanür içeren çok seyreltik sodyum siyanür (NaCN) çözeltileri kullanılmaktadır. Dünya çapında sodyum siyanür üretim miktarının %90'ı (toplam siyanür üretiminin yaklaşık %18'i) madenlerde, çoğunlukla altın geri kazanımında kullanılmaktadır^[4]. Ülkemize 2021 yılında yaklaşık 29 bin ton kadar sodyum siyanür ithal edilmiştir, bu miktarın büyük kısmının altın madenciliğinde kullanıldığı düşünülmektedir.

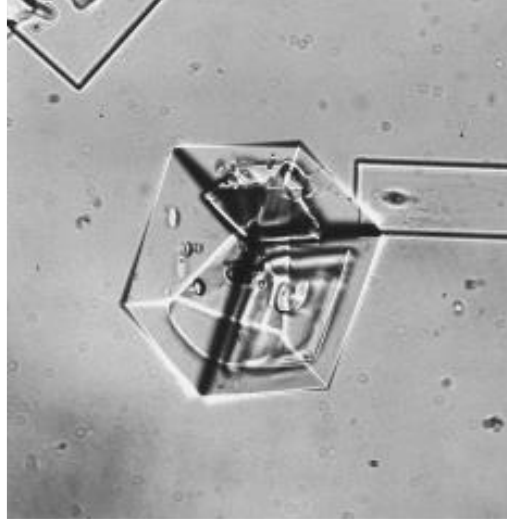
Modern madencilik endüstrisinde siyanür kullanarak yapılan altın liçi işleminde iki genel yaklaşım bulunmaktadır: Yığın liçi ve tank liçi^[5].

Yığın liçi açık alanda, tanecik boyutu birkaç santimetre çapında kırılmış olan yığınlar halindeki cevherin üzerine damlama sistemiyle siyanür çözeltisinin verilmesi prensibine dayanır. Altın eldesinde yığın liçi işlemi kullanıldığında, içinden altın ayrıldıktan sonra kalan görece seyreltik siyanür çözeltisi bir havuzda biriktirilir ve siyanür ilavesi yapılarak liç sistemine geri gönderilir^[4].

Tank liçi ise, cevherin tanecik boyutu bir milimetreden küçük tane büyüklüğünde öğütüldüğü geleneksel yöntemdir. Çoğu zaman ince öğütülmüş cevher, siyanür çözeltisi içinde altını çözmek için doğrudan tanklarda liç edilir^[4].

Sodyum Siyanür (NaCN) Hakkında Genel Bilgiler

Sodyum siyanür (CAS No: 143-33-9), NaCN formülüne sahip, beyaz, suda çözünür katı bir bileşiktir. Siyanürün metaller için yüksek afinitesi, bu tuzun yüksek toksisitesine yol açar. Baskın olarak altın madenciliğinde kullanılmasının sebebi, metallere karşı olan yüksek reaktivitesinden yararlanılmak istenmesidir. Sodyum siyanür orta derecede güçlü bir bazdır. Asit ile işlendiğinde ise toksik bir gaz olan hidrojen siyanür oluşturur.



Şekil 1: Sodyum siyanür kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü^[3]

Sodyum siyanür, diğer çözünür siyanür tuzları gibi, bilinen tüm zehirler arasında en hızlı etki eden bileşiklerden biridir. Kana karıştığında, kırmızı kan hücrelerinde bulunan ve hücrelere oksijen taşımakla görevli hemoglobine bağlanarak dokulara ulaşır ve sitokrom adı verilen enzimle bağ kurar. Bu enzim, hücrelerin oksijenden yararlanabilmesi için hayati bir rol oynamaktadır. Bu enzim siyanürle bağlı durumdayken oksijeni hücrelere aktaramaz, bu nedenle sodyum siyanür, güçlü bir solunum inhibitörüdür^[6]. 200-300 mg düzeyinde küçük bir oral doz ölümcül olabilir.

Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA) kayıt dosyasına göre sodyum siyanürün oral yollu LD₅₀* değeri 5.09 mg/kg, solunum yollu LC₅₀* değeri: 103 mg/m^{3**}, dermal yollu LD₅₀ değeri ise 11.28 mg/kg olarak verilmiştir^[7]. Kayıt dosyasına göre ayrıca PNEC*** değerleri tatlı su için 1µg/L, deniz suyu için 0.2 µg/L, toprak için 77 µg/kg kuru toprak olarak verilmiştir. ECHA kayıt dosyasında GHS'ye (Global Harmonized System) göre sodyum siyanür, H400 (Sucul Akut, Kategori 1) - "Sucul ortamda çok toksik" ve H410 (Sucul Kronik, Kategori 1) - "Sucul ortamda uzun süre kalıcı, çok toksik" olarak sınıflandırılmıştır^[7].

**LD₅₀/LC₅₀ toksikolojide bir toksik maddenin, belirli bir test süresinden sonra üzerinde test yapılan popülasyonun yarısını (%50) öldürmek için gereken doz/konsantrasyon.*

*** NaCN tuzu, soluma toksisitesinin araştırılmasına izin verecek şekilde buharlaşmaz ancak pH 11'in altındaki çözeltilerinde HCN (hidrojen siyanür) buharı üretilebilir. Bu hesaplama HCN'e göre yapılmış ve insanlarda solunum yollu toksisitesi 103 mg/m³ olarak tayin edilmiştir.*

****PNEC (Öngörülen etkisiz konsantrasyon), bir ekosistemin ilgili maddeye maruz kalması durumunda olumsuz etkilerinin ölçülmediği sınırı belirleyen konsantrasyondur. PNEC değeri tayini ile bir kimyasalın ekosisteme (muhtemelen) toksik etkisinin olmayacağı konsantrasyonun belirlenmesi amaçlanmıştır.*

Günümüze kadar maden işletmelerinde meydana gelen birçok siyanür sızıntısı, insan ve toplu balık ölümleri, içme sularının kontaminasyonu ve tarım alanlarının zarar görmesiyle sonuçlanmıştır^[8]. Bunlardan başlıcaları;

Tablo 1: Madencilik faaliyetleri dolayısıyla meydana gelen siyanür kazaları.

Yıl	Maden	Ülke	İşletme Menşe Ülke	Detaylar
1971	Certej Madeni	Romanya	Kanada-Romanya	Baraj çökmesi sonucu siyanürle kontamine olmuş 300.000 metreküp atığın Certeju de Sus kasabasını basması sonucu 89 kişi yaşamını yitirdi ^[9] .
1995	Omai Madeni	Guyana	Kanada	Baraj arızası sebebiyle 3 milyon metreküp siyanürlü atık önce sırasıyla Omai ve Essequibo nehrine karıştı ^[10] .
1998	Kumtor Altın Madeni	Kırgızistan	Kanada	1672 kg sodyum siyanür taşıyan bir kamyon Barskoon nehrine düştü ^[11] .
2000	Baia Mare	Romanya	Avustralya	Baraj çökmesi sebebiyle siyanürle kirlenmiş olan 100.000 metreküp su Someş ve Tisza nehirlerine döküldü. Kirlilik Avrupa'nın ikinci en uzun nehri Tuna üzerinden 6 ülke geçerek Karadeniz'e kadar ulaştı. Macaristan Çevre Bakanlığı'na göre toplam 1241 ton balığın öldüğü, nehir ekosistemini içerisindeki flora ve faunanın büyük zarar gördüğü bildirildi ^[12] .
2000	Tolukuma Altın Madeni	Papua Yeni Gine	Avustralya	Helikopter ile taşıma esnasında siyanürün en yoğun formu olan pelet şeklindeki 1 ton sodyum siyanür içeren bir kasa yağmur ormanlarına düştü. Yoğun yağış sebebiyle 100-150 kg kadar sodyum siyanür nehre karıştı ^[13] .
2009	Ahafo Altın Madeni	Gana	ABD	Sodyum siyanür içeren proses çözeltilisinin taşması sonucu su kontaminasyonu ve balık ölümleri gerçekleşti ^[14] .
2015	Veladero Madeni, San Juan	Arjantin	Kanada	Bir vana arızası sonucu 1072 metreküp siyanür çözeltilisi Potrerillos nehrine ulaştı ^[15] .

Tabloda 4.sırada yer alan 2000 tarihindeki Baia Mare kazasıyla ilgili bilgilerden anlaşıldığına göre kaza Romanya'da cereyan etmiş ama sonuçları Tuna nehri boyunca Macaristan dahil birçok ülkede doğal hayatı etkilemiştir. Macaristan Çevre Bakanlığı bu kaza nedeniyle 1241 ton balığın öldüğünü Tuna nehri ekosistemi içindeki flora ve faunanın büyük zarar gördüğünü bildirmiştir.

Siyanür Bertarafı

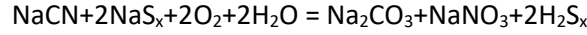
Dünya üzerinde çoğu altın madeninin, maden atıklarındaki siyanür ve siyanür komplekslerini alıcı ortama vermeden önce zararsız hale getirmesi kanunen zorunludur. Ekosistem ve yabancı hayat (özellikle kuşlar) ile etkileşmesini engellemek için işletmenin bu toksik çözeltileri metalürji sahası içindeki kapalı (sınırlı) alanlar içerisinde bertaraf etmesi gerekmektedir.

İşletmenin en uygun bertaraf yöntemini belirlemesi her zaman kolay olmayabilir. Mevcut teknolojiler arasındaki farklılıkların sebepleri aşağıdaki gibidir^[16];

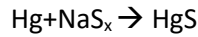
- Atıklarda müsaade edilebilir konsantrasyon sınırlarını belirten çevresel düzenlemelerin ülkeden ülkeye farklılık göstermesi,
- Değişken faaliyetler sonucu oluşan maden atıklarının benzersiz kimyasal bileşimi,
- Belirli atık çeşitlerini işleme tekniklerinin atığın kimyasal bileşimi üzerindeki detoksifikasyon verimi,
- Reaktif tüketim miktarları ve maliyetler.

Metalürji sahalarında detoksifikasyon işlemleri için genellikle alkali klorlama, hidrojen peroksit, SO₂/hava, ozonlama gibi işlemler kullanılır^[17]. Bu bertaraf metotları ile ilgili detaylı bilgi için [tıklayınız](#).

Madencilik atıklarının alıcı ortamdaki bertarafında sadece siyanürün değil, atık içerisinde ekolojik dengeyi etkilemesi muhtemel diğer kimyasalların da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Örnek olarak Moğolistan’da yapılan kontrolsüz madencilik faaliyetlerinin ardından 2007 yılında Birleşmiş Milletler’e bağlı JEU’nun (Joint Environment Unit) yaptığı çalışmada çevreye yayılan civa ve sodyum siyanürle kontamine atığın bertarafında polisülfür(DTOX – ağırlıkça 39 sodyum polisülfür - NaS_x) kullanılmıştır. Maden atığı, atık suyu ve atık çamuru içerisindeki siyanür, aşağıdaki kimyasal reaksiyon ile zehirli olmayan bileşiklere dönüştürülmüştür^[18].



Atık içerisindeki, organizmalarda biyoakümülyasyona sebep olan toksik civa iyonları ise aşağıdaki denkleme göre civa (II) sülfür olarak çöktürülmüştür. Bu stabil form (HgS) uçuculuğunu kaybettiği için çevre, hayvan ve insan sağlığına zarar vermez^[18].



Altın madeni işletmelerinde siyanür yerine alternatif olarak tiyosülfat, tiyosiyanat, tiyoüre, amonyak ve amonyum bakır-siyanür, klor, brom ve iyot uygulamaları düşünülmüştür. Fakat bu alternatif ayrıştırıcılara kıyasla siyanür komplekslerinin daha kararlı ve etkin olduğu, siyanür kullandığında altını çözmek için daha agresif ilave reaktiflere gerek olmadığı belirtilmektedir^[3]. Sonuç olarak teknik ve ekonomik nedenlerle siyanür tercih edilmektedir^[4].

Bu bilgiler ışığında, günümüzde altın madenciliği için siyanürleştirme teknolojisi dışında uygulanabilirliği olan ve tercih edilebilir bir alternatif bulunmadığı anlaşılmaktadır. Burada önemli olan şudur: değerli maden eldesinde, olası bir sızıntı veya kaza durumunda ekosisteme verilecek zararın sonuçları hesaba katılarak, tesisin yer seçimi aşamasından itibaren teknoloji seçimi, proses tasarımı, atık işleme ve depolama vb tüm süreçler büyük bir titizlikle planlanmalı, her aşamada risk hesapları titizlikle yapılmalı ve bu türden sızıntı ve kazaların meydana gelmesi önlenmelidir. Bu teknik olarak pekâlâ yapılabilir. Çevre kirliliği bir kez oluştuktan sonra nötralizasyon, detoksifikasyon ve rehabilitasyon gibi önlemler almak reaktif bir tutumdur ve çevreye verilen zararı tamamen gidermekte çoğu kez yetersiz kalır. Bunun için günümüz teknolojisinin elverdiği mühendislik önlemlerinin alınması, teknolojik yeniliklerin takip edilmesi, yasalarca belirlenmiş limit değer ve yönlendirmelere uyulması ve olası kaza durumları için acil durum planlarının hazır bulundurulması büyük önem taşımaktadır.

Tablo 1’de listelenen kayda değer kazaların önemli bir kısmının maden atıklarının toplandığı atık havuzlarından kaynaklandığı görülmektedir. Bu havuzların çevre ve yabani hayat ile temasını önlemek ve olası kazaların önüne geçmek amacıyla Earth Works tarafından birçok üniversite, konsey, kuruluş ve uzmanlarca ortak olarak hazırlanan “*Safety First: Guidelines for Responsible Mine Tailings Management*” dokümanına ulaşmak için [tıklayınız](#).

Bunların yanı sıra madencilikte siyanür kullanımı, doğadaki siyanür döngüsü, çözeltiler içindeki serbest siyanür miktarının pH ile ilişkisi, siyanür bertaraf yöntemleri ve madencilik sektöründe risk yönetimi gibi birçok konuyu içeren ve ICME (International Council on Metals and the Environment) tarafından hazırlanan “*The Management of Cyanide in Gold Extraction*” isimli dokümana aşağıdaki linklerden ulaşabilirsiniz.

[The Management of Cyanide in Gold Extraction, ICME](#)

[Altın Üretiminde Siyanür Yönetimi, ICME \(Türkçe Çeviri\)](#)

Kaynaklar

- [1] <https://www.calhospitalprepare.org/sites/main/files/file-attachments/toxguide-8.pdf>
- [2] <https://sciencenordic.com/denmark-food-and-nutrition-videnskabdk/how-plants-use-chemical-weapons-to-protect-themselves/1439939>
- [3] https://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/info-cyanide_en.pdf
- [4] <http://static1.squarespace.com/static/1371100266892/ICMMCY~1.PDF>
- [5] <https://earthworks.org/assets/uploads/archive/files/publications/CyanideFactSheet.pdf>
- [6] <https://www.compoundchem.com/2015/02/26/cyanide/>
- [7] <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15159/1/1>
- [8] <https://earthworks.org/issues/cyanide/#:~:text=A%20sodium%20cyanide%20solution.>
- [9] https://adevarul.ro/locale/hunedoara/exclusiv-certej-1971-tragedia-uitata-89-vieti-ingropate-300-mii-metri-cubi-namol-atenTie--fotografii-Socante--1_50aea54a7c42d5a6639eb6b8/index.html
- [10] <https://www.newscientist.com/article/mg15020292-200/>
- [11] <https://www.rferl.org/a/qishloq-ovozi-kumtor-cyanide-spill-compensation-gold-mining/30797137.html>
- [12] <https://reliefweb.int/report/hungary/baia-mare-gold-mine-cyanide-spill-causes-impacts-and-liability>
- [13] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/asia-pacific/687913.stm>
- [14] <http://www.minesandcommunities.org/article.php?a=9828>
- [15] <https://www.chemistryworld.com/news/argentina-mine-accident-spills-cyanide-into-rivers/9014.article>
- [16] <https://www.sgs.com.tr/tr-tr/mining/metallurgy-and-process-design/cyanidation-technologies/cyanide-destruction>
- [17] <https://www.sgs.pt/~media/Global/Documents/Flyers%20and%20Leaflets/SGS-MIN-WA017-Cyanide-Destruction-EN-11.pdf>
- [18] <https://ecentre.org/wp-content/uploads/2019/06/Mongolia-2007-mission-report.pdf>