

ASİDİK MADEN DRENAJININ (AMD) GİDERİLMESİNDE UYGULANAN BİYOLOJİK YÖNTEMLER

Biological Methods Applied in the Treatment of Acid Mine Drainage (AMD)

Hasan ÇİFTÇİ (*)
Ata AKÇİL (**)

ÖZET

Asidik maden drenajı (AMD), dünyanın her yerinde madencilik alanlarında önemli bir çevresel problemdir. Sülfürlü minerallerin madencilik alanlarında depolanması ve atılması sürecinde su ve oksijene maruz bırakılması sonrasında, bu tür minerallerin doğal oksidasyonunun bir sonucu olarak AMD meydana gelmektedir. Asidik Maden Drenajının düşük pH ve yüksek derişimlerde çözülmüş metal ve sülfatları içermesi nedeniyle çevreye potansiyel olarak zarar verebilmektedir. Eğer AMD'nin oluşumu önlenemez veya kontrol edilemezse; toplanmalı, çevreye bırakılmadan önce ağır metal konsantrasyonu ve askıda katı madde miktarını azaltmak ve asitliğini bertaraf etmek için muamele edilmelidir. AMD'nin giderilmesinde farklı tipteki mikroorganizmalar; mikrobiyolojik önleme, kontrol ve giderim teknolojilerinin uygulanmasında ve gelişmesinde çok önemli bir rol oynayabilmektedir. Bu makalenin amacı, AMD'nin kontrolü ve gideriminde kullanılan pasif biyolojik yöntemler ve bu yöntemlerdeki mikroorganizmanın rolü ile ilgili bilgi vermektir.

Anahtar Sözcükler: Asidik Maden Drenajı, Çevre, Sülfürlü Cevherler, Biyoteknoloji.

ABSTRACT

Acidic mine drainage (AMD) is a serious environmental problem in mining areas throughout the world. AMD occurs as a result of the natural oxidation of sulfide minerals when they are exposed to oxygen and water during their disposal and storage at the mining areas. Because it includes low pH and high concentrations of dissolved metals and sulphates, AMD can potentially damage to the environment. If the formation of AMD can't be prevented and controlled, it must be collected and treated to remove acidity and reduce the concentration of heavy metals and suspended solids before its release to the environment. Different types of microorganisms in the treatment of AMD can play a very important role in the development and the application of microbiological prevention, control and treatment technologies. The purpose of this article is to give information about the passive biological methods used in the treatment and the control of AMD and the role of microorganisms in these methods.

Keywords: Acidic Mine Drainage, Environment, Sulphide Ores, Biotechnology.

(*) Araş.Gör., S.D.Ü., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Isparta, hasan@mmf.sdu.edu.tr

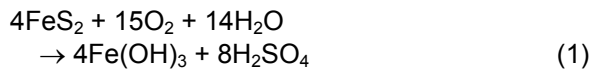
(**) Doç.Dr. S.D.Ü., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Isparta, ata@mmf.sdu.edu.tr

1. GİRİŞ

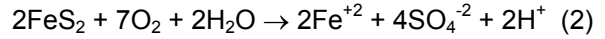
Asidik maden drenajı (AMD), bir maden işletmesinin çalışması boyunca ve kapatılması sonrasında sülfürlü cevherler (örneğin pirit) ile suyun ve oksijenin temas halinde bulunmasıyla meydana gelen bir dizi kompleks jeo-kimyasal ve mikrobiyal reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır. Sonuçta oluşan su, genel olarak yüksek asidite (düşük pH) ve yüksek konsantrasyonda çözünmüş metalleri (Cu, Fe, Pb vb.) içermektedir (Costello, 2003; Tsukamoto vd., 2004; Ridge ve Seif, 2005; Akcil ve Koldas, 2006).

Uranyum ve kömür madenciliğinde sülfürlü mineralleri içeren artık malzemenin yönetimi önemli bir problem oluşturmaktadır (Gray, 1997). Eğer bu tür madencilik uygulamalarında artık malzemenin depolanması ve atılması sırasında gerekli önlemler alınmadığı takdirde çevrenin kirlenmesine neden olan önemli sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Madencilik işlemleri sonucu oluşan artık malzemede bulunan sülfürlü mineraller (çoğunlukla pirit (FeS_2) ve pirotit (FeS)), oksijen ve suya maruz kaldığı zaman asit oluşumu meydana gelmektedir. Temelde bu aşamalar, sülfürlü minerallerin oksidasyonu ve asitin oluşumudur. Daha sonra oksitlenmiş bileşiklerin liç işlemi meydana gelmektedir. Eğer ortam yeterince bazik değilse veya tampon mineraller (kalsit vs.) asiti nötr hale getiremiyorsa, sonuçta liç sıvısı asidik karakterde olmaktadır. Bu sıvı, genel olarak asidik maden drenajı olarak adlandırılmaktadır. AMD, yüksek asidite (pH 2-3) ve yüksek konsantrasyonda demir (Fe), manganez (Mn), alüminyum (Al), çinko (Zn), bakır (Cu), Nikel (Ni), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), arsenik (As) vb. gibi metalleri ve sülfatları içermektedir (Kuyucak, 2002). Asidik maden drenajının oluşumunu içeren aşamalar (pirit cevheri ile) aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir (Costello, 2003; Ridge ve Seif, 2005):

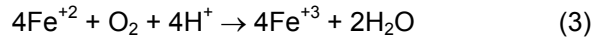
Piritin genel oksidasyonu aşağıda verildiği gibidir:



Piritin atmosferik şartlardaki ilk reaksiyonu, oksijenle piritin oksidasyonunu (Reaksiyon 2) içermektedir. Sülfür, sülfata (SO_4^{-2}) oksitlenmekte ve ferros demir (Fe^{+2}) serbest kalmaktadır. Bu reaksiyon her mol oksitlenmiş pirit için iki mol asit oluşturmaktadır.



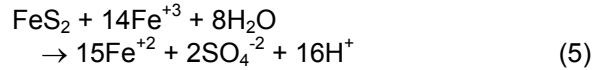
İkinci reaksiyon, ferros demirin ferrik demire (Fe^{+3}) dönüşümünü (Reaksiyon 3) göstermektedir. Ferros demirin ferrik demire dönüşümünde bir mol asit tüketilmektedir. Bakteriler, oksidasyon hızını arttırmaktadırlar. Reaksiyon hızını sınırlayan aşamanın, ferros demirin oksidasyonu olduğu Singer ve Strumm (1970) tarafından gösterilmiştir (Reaksiyon 3). Bu reaksiyon, asit oluşumunda "oksidasyon hızını belirleyen aşama" olarak ifade edilmektedir.



Üçüncü reaksiyon, demirin hidrolizini göstermektedir. Hidroliz, su molekülünü parçalayan bir reaksiyondur. Bir çok metal hidrolize uğrayabilir. Ferrik hidroksit çökeltisinin (katı) oluşumu pH'a bağlıdır.



Dördüncü reaksiyon, ferrik demir tarafından piritin oksidasyonudur. Reaksiyon 3 ve 5'de görüldüğü gibi sürekli artan bir dönüşüm olmaktadır.



Reaksiyon 3'deki ürünlerden biri olan Fe^{+3} , Reaksiyon 5'de görüldüğü gibi piriti oksitlemekte ve bu reaksiyon sonucu oluşan Fe^{+2} , Reaksiyon 3'de indirgeyici olarak rol oynamaktadır. Bu oksidasyon işleminin piritin oksidasyonu ile sınırlanması nedeniyle; oksidasyon için piritin yüzey alanı, reaksiyon hızını belirlemektedir (Gotschlich vd., 1986; Kuyucak, 2002; Akcil ve Koldas, 2006).

Asidik maden drenajının oluşumu için gerekli unsurlar: 1) Oksijen, 2) Sülfür mineralleri (S^{-2} ve S_2^{-2}), elementel sülfür (S^0) veya çeşitli sülfür bileşiklerini (örneğin, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$) içeren cevher ve cevher artıkları, 3) Reaksiyon 2 ve 3'de gösterildiği gibi sudur.

Asit oluşumunun hızını etkileyen diğer faktörler ise; bakteriyel faaliyet, sıcaklık, pH, Reaksiyon 5'de gösterildiği gibi değişik oksidantların varlığı (örneğin, Fe^{+3} ve manganez (Mn^{+3} veya Mn^{+4})), alkali ve tampon minerallerin varlığıdır (örneğin, kalsit ve silikatlar). Ayrıca ferrik demirin hidrolizi ve ferrik hidroksitin çökmesi, Reaksiyon 4'de gösterildiği gibi asit oluşumuna sebep

olmaktadır. Fe^{+3} ve mangan tarafından sülfidik minerallerin kimyasal oksidasyonu ve hidroliz reaksiyonları anoksik (oksijensiz) şartlarda meydana gelmektedir. Reaksiyon 2 ve 3, ya inorganik ya da mikrobiyal olarak katalizlenmiş kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelmektedir.

AMD'nin giderimi için birçok yöntem mevcuttur ama ticari ölçekte bu yöntemlerden çok azı uygulanmaktadır. En yaygın giderim yöntemleri, kimyasal yöntemlerdir (Kireç veya diğer alkali bileşenler kullanılarak nötralizasyon gibi). Geleneksel AMD gideriminde pH'ı yükseltmek için bir baz (kireçtaşı ya da sodyum hidroksit) kullanılmakta ve çözümlenen metaller çöktürülmektedir (Kratochvil ve Volesky, 1998; Luptakova ve Kusnierova, 2005). Bhattacharya vd. (1981) tarafından yapılan bir çalışmada, arsenik ve ağır metaller, kireç ve sodyum sülfür ile kontrollü çöktürmeyle Fe^{+2} içermeyen drenaj suyundan uzaklaştırılmış ve giderim işleminin etkinliğini arttırmak için daha düşük çözünürlükteki metal sülfürler kullanılmıştır. Kireç kullanılarak yapılan giderim işlemleri, uygulamada ve prosesin etkinliğinde bazı ciddi sınırlamalar getirmektedir. Bu yöntemlerde, genellikle daha yüksek bozundurma giderlerine sebep olan kararsız metal hidroksitlerin oluşumu gerçekleşmekte ve metal giderim verimi oldukça düşük olmaktadır (Boonstra vd., 1999; Tabak vd., 2003).

2. AMD'NİN OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Artık malzemede bulunan sülfür minerallerinin tipi, oksijenin varlığı, alkali minerallerin özelliği ve miktarı, AMD'nin oluşumunu etkileyen başlıca faktörlerdir. Ayrıca sıcaklık, pH, artık yığınının sülfürlü ve alkali cevherlerin dağılımı, sülfürlü cevherlerin yüzey alanı ve oksidasyon hızı AMD'nin kontrolünde önemli değişkenlerdir. Bakterilerin katalitik bir rol oynamasından dolayı sıcaklık ve pH, artık ortamında mikrobiyal gelişme için belirleyici faktörlerdir.

Sülfürlü ve alkali minerallerin homojen dağılımı, sülfürlü minerallerin yüzey alanı ve tane boyutu gibi proses artıklarında ve artık kayalarda bulunan şartlardaki farklılıklar, potansiyel olarak nötralizasyon prosesini ve oksidasyon hızını ve bundan dolayı AMD'nin kimyasal özelliğini etkilemektedir (Broughton ve Robertson, 1992; Nicholson, 1994). Artık malzemenin tane

boyunun küçülmesi, sülfürlü minerallerin yüzey alanının artmasına ve böylece oksidasyonun hızlanmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, artık yığınınındaki nötralizasyon prosesini kolaylaştıran daha küçük boyutlu ve homojen malzemeler, asit oluşuma sebep olan sülfürlü minerallere alkali minerallerin daha yakın ve temasta olmasını sağlamaktadır.

AMD ortamında mikroorganizmalar ve özellikle asitsever bakteriler doğal olarak bulunmaktadır. Bu mikroorganizmalar, sülfürlü minerallerin doğrudan ve dolaylı oksidasyonunda önemli bir rol oynamaktadırlar. Bir çok asitsever bakterinin (başlıca *Acidithiobacillus Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* ve *Metallogenium* türleri) pH 4'ün altında sülfürlü mineralleri içeren bir ortamda asit oluşumunda etkili oldukları bilinmektedir. Bu nedenle AMD'nin oluşumunda bakterilerin etkisini ortadan kaldırmak için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlar; AMD'nin tahmini, önlenmesi ve giderilmesi için uygulama yöntemlerinin ve AMD'nin kontrolü için gerekli stratejilerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı ve anoksik şartların oluşturulmasının *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın gelişimini önlemek açısından yararlı ve etkili olduğu bulunmuştur (US EPA, 1995).

Anoksik şartların oluşturulması, sadece sülfür oksitleyici bakterilerin aktivitelerini engellemekle kalmayıp AMD'nin önlenmesi ve/veya giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılan sülfid indirgeyici bakterilerin (SİB) aktivitelerini de arttırdığı göstermiştir.

3. AMD'NİN GİDERİMİNDE KULLANILAN BİYOLOJİK İŞLEMLER

AMD'nin gideriminde en uygun yöntem, AMD'nin kaynağında önlemek ve/veya kontrol etmektir. Maden artığındaki nötralizasyon edici minerallerin oranının artırılması ve/veya sülfürlü mineraller ile su ve oksijenin temasının kesilmesi ile AMD'nin oluşumu önlenemez. Eğer AMD'nin meydana gelmesi engellenemezse, AMD'nin çevreye etkilerini en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için kimyasal ve/veya biyolojik bir proses uygulanmalıdır. Böylece meydana gelen asit etkisiz hale getirilir ve metaller uzaklaştırılır veya su standartlarına uygun, kabul edilebilir seviyelere düşürülür.

Çeşitli pasif yöntemler, geleneksel yöntemlerden daha baskın işlemlerdir. Pasif yöntemler; yerinde gerçekleştirilen, en az bakım masrafı gerektiren ve doğal prosesler kullanılarak suyun veya katının muamele edilmesi olarak düşünülebilir (Hedin vd., 1994; Younger vd., 2002).

Uygulanan yeni teknolojilerin bir çoğu temelde aynı yöntemeye dayanmaktadır. Geçirgen biyoreaktif bariyerler, biyoreaktörler ve sulak alan teknolojileri maden drenajının giderilmesinde alkali malzemeleri ve sülfat indirgeyici bakterileri kullanabilmektedir. Bu tür teknolojilerin farkı, inşasında ve bu prosese giren suyun kaynağındadır. Örneğin, geçirgen biyoreaktif bariyerler, bir yüzey-altı reaksiyon bölümüne sahiptir. Bu yöntemde yeraltı suyu, doğal akışı ile akarken muamele edilmektedir ve bazı durumlarda reaksiyon bölümüne suyun akışını yönlendirmek için duvarlar geçirimsiz olarak yapılmaktadır. Genellikle reaktif ortam, sülfat indirgeyici bakterilerin geliştiği organik maddeden (kompost) oluşmaktadır (Costello, 2003).

Mikroorganizmalar, metallerin ve sülfatların indirgenmesinin yanı sıra diğer alkali üretim prosesleri boyunca AMD'nin gideriminde rol oynamaktadır. Ayrıca bu mikroorganizmalar, gerekli elektron alıcı ve vericilerinin bulunabilirliğine, kimyasal bileşime ve maden artık ortamındaki sıcaklık ve pH şartlarına bağlı olarak her bir proseste AMD'nin nötralizasyonuna katkıda bulunabilirler (Kuyucak, 2002).

Desulphovibrio sp. gibi sülfat indirgeyici bakteriler olarak adlandırılan bir grup bakteri, AMD'nda bulunan sülfatı (SO_4^{2-}) sülfüre (S^{2-}) dönüştürebilmekte, anoksik ve indirgeyici şartlar altında bir elektron vericisi olarak sülfatı kullanarak organik karbon (besin) kaynağının varlığında bikarbonatı (HCO_3^-) oluşturabilmektedir (Dvorak vd., 1992; Kolmert ve Johnson, 2001; Luptakova ve Kusnierova, 2005). Sülfat indirgemede ilk olarak HS^- oluşmakta ve HS^- , serbest hidrojen iyonu ile reaksiyona girerek hidrojen sülfürü (H_2S) meydana getirmektedir. Daha sonra hidrojen sülfür metallerle reaksiyona girerek, çözünmeyen metal komplekslerini oluşturmakta ve böylece metallerin uzaklaştırılması gerçekleşmektedir. Ortaya çıkan bikarbonat, ortamın alkaliliğinin (pH vs.) artışına neden olmaktadır.

Manganez ve demir indirgemesi, nötralizasyon prosesine önemli katkıda bulunabilmektedir.

Pseudomonas, *Clostridium* ve *Desulphovibrio* gibi heterotrofik bakteriler, anaerobik şartlarda son elektron alıcısı olarak demiri kullanarak demir ve manganizi direkt olarak indirgeyebilmektedirler. Fe^{+3} , Fe^{+2} 'e indirgendiği zaman, AMD'ndan demirin uzaklaştırılması daha kolay gerçekleştirilmektedir. Çünkü Fe^{+2} , sülfat indirgemesi sonucu oluşan sülfid ile reaksiyona girmekte ve sonuçta demirin uzaklaştırılması ve alkaliliğin oluşumu artmaktadır. Sülfat indirgemede hidrojen sülfür gazı (H_2S) maden artık ortamından uzaklaştığı zaman kalıcı alkalilik oluşumu meydana gelmektedir.

3.1. Yapay Sulak Alanlar

Sulak alanlar; çeşitli fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik proseslerin meydana geldiği bileşik sistemlerdir. Doğal sulak alanlar üzerine yapılan araştırmalarda, sulak alanların AMD'nin düşük pH değerlerini arttırmak ve eser metalleri uzaklaştırmak için önemli bir kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir (Wildeman ve Laudon, 1989; MEND, 1990; Pett vd., 1990; Wheeler vd., 1991; Evengelou ve Zhang, 1995; Blowes vd., 1998). Ayrıca sulak alanların bakım ve işletme maliyeti düşüktür (Burgess ve Stuetz, 2002). Sulak alanlar özellikle kömür maden drenajının gideriminde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Younger vd., 2002; Hallberg ve Johnson, 2005) Doğal sistemlere besinlerin ve organik maddelerin ilavesi ile alkaliliğin oluşumu, metal ve asiditenin giderilmesindeki ilerleme artmaktadır (Kuyucak, 2002). Metal oksitlerin çöktürülmesini ve oksidasyonunu içeren doğal ve yapay sulak alanların her ikisinde saptanan giderim mekanizmaları; organik maddeler ile metallerin adsorpsiyonu ve kompleks oluşumu, sedimentasyon, askıdaki ve kolloidal tanelerin filtrasyonu, bitkilerin aktif alımı ve metal sülfidlerin çöktürülmesini takip eden mikrobiyal sülfat indirgeme yöntemidir (Cohen, 1996).

Sulak alanlarda bitki gelişimi ve çürümesi, organik maddenin sürekli bir kaynağı olmasını sağlamaktadır. Organik madde, iyon değişimi ve adsorpsiyon alanları sağlamaktadır. Sulak alan bitkileri, akış kanalları ve bakteriyel gelişme için tutunma alanlarını sağlamakta, böylece sistem içinde mikroorganizmalar ve besinler arasında temas artmakta ve iyi bir akış dağılımı olmaktadır.

Serbest bir su yüzeyi bulunan birçok sulak alanda aerobik şartlar, su sütunu boyunca

bulunmaktadır ve anaerobik şartlar başlıca sediment yüzeyinin altında gerçekleşmektedir. Aerobik bölgelerde oksidasyon, çöktürme, adsorpsiyon ve kompleksleme reaksiyonları ile metallerin giderimi gerçekleşmektedir. Nötralizasyon, başlıca anaerobik bölgelerde sülfat indirgeyici bakterilerin aktiviteleriyle ve diğer kimyasal (kireçtaşı yatağının çözünmesi) ve mikrobiyal reaksiyonların aracılığı sonucu alkaliliğin artmasıyla meydana gelmektedir.

Sulak alanlarda ortam ve su sıcaklığı önemli bir parametredir (Jenssen, 1993; US EPA, 2000). Sıcaklık değişimleri AMD'nin bileşenlerinin tamamını etkilememesine rağmen, yapay sulak alanın arıtma performansını etkilemektedir. Soğuk aylarda bitki örtüsünün olmaması atmosferik havalandırmayı ve güneşlenmeyi kolaylaştırır. Buz tabakaları sulak alanın akışkanlığını değiştirip, güneş ışığını, atmosferik havalandırmayı ve biyolojik aktiviteyi sınırlandırarak sulak alanlarda AMD'nin giderimini olumsuz etkiler. Fakat flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon gibi fizikokimyasal prosesleri az derecede etkiler. Sıcak iklimlerde, gerçek sulak alanlar ile laboratuvar ölçekteki test sistemleri arasındaki performans farkı, soğuk iklimlere göre daha azdır. Çünkü gerçek sistemlerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşümler daha büyük bir alanda ve sürekli olarak gerçekleşmektedir.

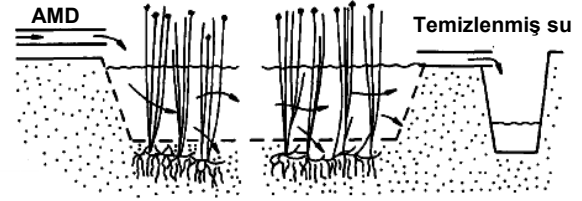
Yapay sulak alanlar, ya aerobik/anaerobik ya da her ikisini de içeren birleşik sulak alanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Aerobik ve anaerobik sulak alan ünitelerinin bir birleşiminin kullanıldığı ardışık giderim yöntemi, asidik maden drenajının giderimi ve alkaliliğin oluşturulmasında etkili olduğu saptanmıştır (Kepler ve McCleary, 1994; Gusek ve Wildeman, 1995; Costello, 2003).

Metallerin çökmesi tamamen kimyasal bir reaksiyon olup, anaerobik sulak alanlara özgü sülfat çökmesi kadar sıcaklığa bağlı değildir. Bu sistemler için başlıca sınırlayıcı faktör, metal çökmesinin birikimidir ve bu çöktürülen sulak alanın sürekli işletilmesine olanak vermek için sistemden uzaklaştırılması gerekebilmektedir (Costello, 2003).

3.1.1. Aerobik Sulak Alanlar

Aerobik sulak alan üniteleri, tipik olarak metallerin çökmesini (başlıca oksitler ve hidroksitler olarak demir ve/veya manganez)

sağlayan oksidasyon reaksiyonlarını en yüksek dereceye çıkarmak için tasarlanmış, 50 cm derinliğe kadar olan su sütunlarıdır (Şekil 1). Çöktürülenler daha sonra tabandaki sulak alan sedimentiyle birleşmektedir.



Şekil 1. Bir aerobik (yüzey akışlı) sulak alanının görünümü (Price ve Probert, 1997)

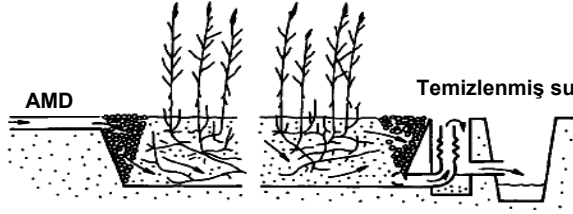
Bu sistemlerde çözülmüş metaller oksitlendiği zaman genel olarak H^+ iyonlarının ortama salınımı ve/veya oksidasyon reaksiyonlarıyla alkaliliğin tüketilmesi sebebiyle asitlikte bir artış gözlemlenir. Bu nedenle, eğer AMD'nin niteliği bir anoksik kireçtaşı drenajı sisteminin kullanımı için uygun olduğunda, anoksik kireçtaşı drenajı sistemini takip eden bir aerobik sulak alan sisteminin kullanımı önerilmektedir (Kuyucak, 2002).

Çoğu aerobik sulak alan, bir kil veya toprak tabanında gelişen bitkileri içermektedir. Bu sistemlerde kamışların yoğun miktarda olması, bakteriler ve algler için bir destek görevi görmekte ve suyun tutma zamanını arttıran ve suyun akış hızını azaltan bir hidrolik bariyer olarak hareket etmektedir. Aerobik sulak alanlarda, çeşitli oksidasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, metaller (örneğin Fe, Mn) oksit veya hidroksit biçiminde çökeltmektedir (Hedin vd., 1994). Metaller, hareketsiz haldeki organik malzemelerle kompleks bileşikler oluşturabilmekte ve sonuç olarak sistemde tutulmaktadır. Bunun yanında sulak alan, bir filtre görevi yapmakta ve askıdaki katıların çöktürülmesini arttırmaktadır.

3.1.2. Anaerobik Sulak Alanlar

Anaerobik sulak alanlar, genel olarak yüksek konsantrasyonda demir ve alüminyum içeren ve $CaCO_3$ olarak 300 mg/L'den daha yüksek toplam asiditeye veya 4'den daha düşük bir pH'a sahip

AMD suyunu gidermek için kullanılmaktadır (Hedin vd., 1994).



Şekil 2. Anerobik (yüzeyaltı akışlı) sulak alanın görünümü (Price ve Probert, 1997)

Anaerobik sulak alanlar, yüzeyaltı akışlı sulak alanlar olarak söylenebilir. Anaerobik şartlarda 30 cm ile 45 cm derinliğindeki organik madde boyunca yüzeyaltı akış, kimyasal ve mikrobiyal proseslerin gelişimini arttırmaktadır (Şekil 2). Genel olarak organik madde, indirgeyici bakteriler için bir besin kaynağı olarak hareket eden turba, mantar gübresi, talaş, gübre, yaprak örtüsü, kuru ot gibi düşük maliyetli ve yüksek organik içerikli malzemelerden oluşmaktadır (Kleinmann ve Hedin, 1993).

3.2. Biyoreaktör Sistemleri

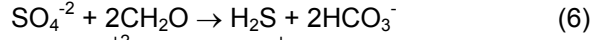
AMD'nın giderilmesinde biyoreaktörlerin kullanımı, Amerika'da kömür madenciliği alanında yaklaşık 20 yıldır test edilmektedir. Bu reaktörlerde, sülfatı (SO_4^{2-}) sülfite (S^{2-}) indirgemek için sülfat indirgeyici bakterilerin metabolizmaları kullanılmaktadır (Tuttle vd., 1969; Wakao vd., 1979; Wildeman ve Laudon, 1989; Ueki vd., 1991; Costello, 2003; Tsukamoto vd., 2004). Bu sistemde oluşan sülfid, sonradan metal sülfidler gibi iki değerlikli metalleri çöktürmektedir (Postgate, 1984; Barnes vd., 1992).

Biyoreaktörle giderim sistemleri, sulak alan bitkileri olmadan sulak alan giderim sistemlerini en iyi şekilde kullanmak amacıyla dizayn tasarlanmıştır. Bu yöntemler, tam olarak bakteriyel bir aktiviteye dayanmaktadır. Biyoreaktör uygulamalarında pH, sıcaklık, anaerobik besinler ve sülfat indirgeyici bakteriler gibi proses parametreleri kontrol edilmekte ve bakterilerin gelişi için kısa zincirli bir organik asit veya yağ asidi kullanılmaktadır (Kuyucak, 2002).

Pasif proseslerde besin kaynağı olarak biyolojik olarak bozundurulabilir maddeler kullanılmakta ve bu proseslerin etkinliği, sadece sülfat indirgeyici bakterilerden çok bakterilerin birlikteliğine bağlı olmaktadır. İlk olarak biyolojik olarak bozundurulabilir maddeler, bazı bakterilerin metabolizmalarında kullanılmakta ve sülfat indirgeyici bakterilerin gelişimi için uygun organik asitler üretilmektedir. Sulak alan sistemlerinde olduğu gibi, biyoreaktördeki mikrobiyal aktivite kireçtaşı çözünmesi veya diğer nötralizasyon reaktifleri aracılığıyla (pH nötralizasyonu gibi) inorganik kimyasal reaksiyonlar ile tamamlanmaktadır (Eger vd., 1997).

Biyoreaktör sistemleri, genel olarak hiçbir elektrik veya pompaya gereksinim olmayan ve sülfat indirgeyici bakterilerin gelişmesini destekleyen bir organik malzemeden suyun yerçekimiyle geçmesine dayanan pasif sistemlerdir. (Tsukamoto ve Miller, 1999; Tsukamoto vd., 2004). Biyoreaktörler, AMD'nın giderilmesinde farklı seviyelerde oksijen gerektiren çeşitli mikrobiyal reaksiyonlara dayanmaktadır. Selüloz temelli bir malzeme, sistemde tüketildiği zaman veya periyodik olarak sisteme verilmelidir. Substrat, serbest şeker ve diğer metabolitleri oluşturan selüloolitik bakteriler tarafından bozundurulur. Daha sonra aerobik ve fakültatif heterotrofik bakteriler, fermentatif anaerobik bakterilerin gelişimi için substratları sağlamak amacıyla bu ürünleri daha hızlı metabolizmalarında kullanabilirler. Anaerobik şartlar altında serbest haldeki şekerler, sülfat indirgeyici bakterilerin gelişimini desteklemekte ve uygun substratlar olan kısa zincirli organik asitlere veya kısa zincirli yağ asitlerine fermente olmaktadır. Daha sonra sülfat indirgeyici bakteriler, sülfatı düşük çözünürlüğe sahip metal sülfür çökeltilerin oluşmasını sağlayan ve çözünmüş metal iyonları ile reaksiyona giren hidrojen sülfüre indirgemektedirler (Reaksiyon 6 ve 7). Aynı zamanda sülfat indirgeyici bakteriler, hidrojen iyonlarını tüketmekte ve alkaliliği oluşturan bikarbonatı ortaya çıkarmakta ve böylece pH seviyesi artmaktadır. Ayrıca bikarbonat, Zn, Cu ve Mn ile karbonat bileşikleri oluşturarak çökebilir. Çözünmeyen sülfid çökeltileri oluşturan muhtemel metaller olarak Cu, Zn, Cd, Pb, Ag ve Fe^{+2} 'dir (Macalady, 1998; Zaluski vd., 2000). Amonyak oluşumu, metal indirgeme ve metan üretimi gibi diğer biyolojik aracılıkla gerçekleşen reaksiyonlar üstelik AMD'nın kimyasal bileşimine bağlı olarak

yukarıda bahsedildiği gibi alkalilik oluşumuna katkıda bulunabilirler.



AMD'nin giderimi için yapılan biyoreaktör uygulamaları; açık ocak, yeraltı madenciliği, biyohendek ve bir dizi hücre ünitelerini (örneğin mikrobiyolojik proses kullanarak asit indirgeme işlemi) içermektedir (Fyson vd., 1995). Bu prosesler, asit drenajına gerekli besin ve substratlar ile birlikte sülfat indirgeyici bakterilerin aşılmasını kapsamaktadır. Bakterilerin birlikteliğinin bir aktivitesi nedeniyle anaerobik ve indirgeyici şartlar, açık ocakta, hendeklerde veya hücrelerde meydana gelmektedir. Bu şartlar daha sonra alkaliliğin oluşumu, asitliğin azalması, metal çökmesi ve böylece AMD'nin etkisinin azalmasıyla sonuçlanan sülfat indirgeyici bakterilerin gelişimine yardımcı olmaktadır (Kuyucak ve St-Germain, 1994a, b; Béchar d vd., 1995; Fyson vd., 1995). Biyohendek ve hücre uygulamalarında, hücreler fiziksel olarak bir kil duvarı ile ayrılmakta ve sistem boyunca suyun yavaş bir şekilde akışına izin verilmektedir. Bu sistemlerde odun talaşı, saman, gübre, yonca gibi çeşitli organik substratlar kullanılmaktadır (Canty, 1998).

3.3. Geçirgen Biyoreaktif Bariyerler

Asidik maden yüzey sularının giderimi için alternatif bir yöntem, su akışının alıcı ortama verilmeden önce durdurulması ve suyun muamele edilmesidir (Blowes, 1990). Sülfat indirgeyici reaktif duvarlarının kullanımı, sülfürlü mineral oksidasyonunun gerçekleştiği sular için önerilmektedir. Bu sular, sonuçta yüzey alıcı bir ortama boşalan yeraltı su sistemi boyunca taşınabilirler (Blowes vd., 1995). Bu sistemde, mevcut akiferin bir kısmı kazılmakta ve orijinal malzeme organik bir malzeme ile değiştirilmektedir. Duvarın gözenekliliği önemli bir faktördür. Duvar, suyun akışına (örneğin 10^{-3} cm/s) olanak verecek şekilde yeterli geçirgenliğe sahip olmalıdır (Waybrant vd., 1995).

AMD'nin giderimi için tasarlanmış biyoreaktif bariyer sisteminde genel olarak bariyer, kentsel atık, çürümüş yaprak ile karışık gübre ve odun talaşı gibi katı organik maddeden oluşmaktadır (Blowes vd., 2000). Organik madde, sülfatı sülfite indirgeyen sülfat indirgeyici bakterilerin çoğalmasını teşvik etmektedir. AMD'nin giderimi

için geçirgen bir biyoreaktif bariyerin tasarımında metal sülfidlerin duyarlılığı önemli bir faktördür. Sülfidler, anaerobik şartlarda düşük çözünürlüğe sahiptir. Ancak oksidasyon meydana geldiği takdirde metaller, sülfid formundan ortamda serbest kalabilir (Costello, 2003).

AMD'nin giderimi için geçirgen reaktif duvarların potansiyel kullanımı laboratuvar deneyleri, küçük ve büyük ölçekli saha testleri ile araştırılmıştır. Yapılan testlerde bu yöntemin çözünmüş metal içeren maden drenajının muamelesinde etkili olduğu belirlenmiştir (Blowes vd., 1998). 1995 yılında yapılan bir saha testinde bir akifer içinde akan maden drenajı durdurulmuş ve 15 m genişliğinde, 4 m kalınlığında ve 3,6 m derinliğindeki bir duvar kullanılarak maden drenajı muamele edilmiştir. Zamanla akıntı yönünde sülfat konsantrasyonları %50 ve demir konsantrasyonları %95 oranında azalmıştır. CaCO_3 olarak 0 mg/L'den 50 mg/L'ye alkalilikteki bir artış ile birlikte pH, 5.8'den 7.0'a yükselmiştir (Kuyucak, 2002).

3.4. Biyosorpsiyon Sistemleri

Biyosorpsiyon, cansız biyokütle ile metallerin uzaklaştırılması işlemidir. Biyosorpsiyon sistemi, AMD'nin pasif giderimi için geliştirilmiş modern teknolojilerdendir. Biyosorpsiyon sistemleri, metal iyonlarının çözüldüden cansız bakteri, alg, maya ve mantar gibi bir biyolojik malzemeye adsorplanması/absorplanması işlemine dayanmaktadır (MEND, 1996; Kratochvil ve Volesky, 1998).

Olumsuz iklim şartları, metal zehirliliği, besin sağlama ve bakteri kültürünün muhafaza maliyetleri gibi canlı hücrelerin kullanımı ile ilgili sakıncalar sebebiyle biosorbent olarak cansız biyokütle kullanımı, bu gibi sakıncaları ortadan kaldırmaktadır (MEND, 1996).

Deniz algleri (*Ulva* sp.), mavi-yeşil algler (*Spirulina* sp.), maya (*Saccharomyces cerevisiae*) ve ince öğütülmüş turba (*Sphagnum* yosunu) gibi kuru cansız biyokütle, organik solventte çözünmüş yüksek yoğunluklu bir polisülfon içinde karıştırılmakta ve daha sonra AMD'nde bulunan arsenik, kadmiyum, bakır, kurşun, mangan ve çinko gibi çözünmüş metal konsantrasyonlarını azaltmak için ticari olarak kullanılmaktadır (Jeffers vd., 1989; Bennet vd., 1991; MEND, 1996; Kuyucak, 2002).

Deniz ve tatlı su algleri gibi biyosorbentler, üstelik sulu çözeltilerden gümüş, bakır, kobalt, civa veya kadmiyum içeren metallerin kazanımı için kullanılmaktadır. Ticari olarak AlgaSORP olarak isimlendirilen başlıca *Chlorella vulgaris* algi, yeraltı suyunun gideriminde etkili olduğu bulunmuştur (Darnall vd., 1989). Metal iyon seviyeleri, ppm seviyelerinden düşük ppb konsantrasyonlarına kadar azaltılabilmektedir. Biyosorbent doymuş hale geldiği zaman yeni malzeme ile değiştirilmekte ve metal yüklü biyosorbentten metaller kazanılabilmektedir (Kratochvil ve Volesky, 1998). Biyosorbent birçok kez kullanılabilir veya güvenli bir ortamda bozundurulabilmektedir.

Kitosan (kitinden elde edilmiş doğal bir polimer) ve kalsiyum aljinat; kadmiyum, baryum, uranyum ve çinkonun uzaklaştırılması için araştırılmıştır (MEND, 1996). Ayrıca ağaç kabuğu, odun talaşı ve kuru ot gibi orman ürünleri ve selülozik malzemelerin metal sorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir (Kuyucak ve St-Germain, 1993, 1994a, b).

4. SONUÇLAR

Pasif biyolojik giderim sistemleri, kimyasal yöntemlere göre düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatiftir. Ayrıca kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük enerji ve malzeme girişi ile düşük bakım gereksinimi sunarlar.

Pasif sistemlerde kimyasal reaktiflerden daha çok doğal malzemeler kullanılmaktadır. AMD'nın giderimi dışında ayrıca sulak alan gibi sistemler, vahşi yaşam barınakları sağlamaktadırlar.

Pasif biyolojik giderim sistemlerinin kimyasal yöntemlere göre oldukça avantajlı tarafları olmasına karşın, bu sistemler uygulanacak alanın şartları ile sınırlanmaktadır. Bu sistemlerin performansı yüksek derecede sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda sistemin performansı düşmektedir. Ayrıca bu sistemlerin performansı, muamele edilen suyun kimyasal bileşimine ve akış hızına bağlı olarak sınırlanmaktadır.

Sistemin boyutu, yapının basitliği, asitli suyun kimyasal bileşimini ve gerekli besinlerin miktarı ve bulunabilirliği prosesin maliyetini belirlemektedir. Bu yüzden, bu sistemlerde organik madde veya besin olarak o bölgede bulunabilir malzemelerin kullanımı önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Akcil, A. ve Koldas, S., 2006; "Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies". Journal of Cleaner Production, 14, (Basımda).

Barnes, L.J., Janssen, F.J., Scheeren, P.J.H., Versteegh, J.H. ve Koch, R.O., 1992; "Simultaneous Microbial Removal of Sulfate and Heavy Metals from Wastewater", Trans Instn Min Metall, 101, 181-187.

Béchar, G., McCready, R.G.L., Koren, D.W. ve Rajan, S., 1995; "Microbial Treatment of Acid Mine Drainage at Halifax International Airport", In: Proceedings of Sudbury '95: Mining and the Environment; Sudbury, Ontario, Canada, 2, 545-554.

Bennett, P.G., Ferguson, C.R. ve Jeffers, T.H., 1991; "Biological Treatment of Acid Mine Waters – Case Studies", In: Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, Canada, 1, 283-299.

Bhattacharya, D., Junawan, A.B., Sun, G., Sund-Hagelberg, C. ve Schwitzgebel, K., 1981; "Precipitation of Heavy Metals with Sodium Sulfide: Bench-scale and Full-scale Experimental Results", AIChE Sympos. Ser., 77, (209), 31-38.

Blowes, D.W., 1990; "The Geochemistry, Hydrogeology and Mineralogy of Decommissioned Sulphide Tailings: A Comparative Study", Ph.D Thesis, University of Waterloo, Canada, 637.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Cherry, J.A., Gillham, R.W. ve Robertson, W.D., 1995; "Passive Remediation of Ground Water Using In-situ Treatment Curtains", In: Proceedings of Geoenvironment 2000 Conference, New Orleans, Louisiana, USA, 2, 1590-1607.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., Waybrant, K.R., Bain, J.G., 1998; "Porous Reactive Walls for the Prevention of Acid Mine Drainage: A Review", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 19, 25-37.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C., Bennett, T.A. ve Puls, R.W., 2000; "Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers", Journal of Contaminant Hydrology, 45, 123-137.

- Boonstra, J., van Lier, R., Janssen, G., Dikman, H. ve Buisman, C.J.N., 1999; "Biological Treatment of Acid Mine Drainage", In: Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, Part B. Eds: Amils, R., Ballester, A., Elsevier, Amsterdam, 559-567.
- Broughton, L.M. ve Robertson, MacG., 1992; "Acid Rock Drainage From Mines – Where Are We Now", Minerals, Metals and the Environment Conference, Manchester, England.
- Burgess, J.E. ve Stuetz, R.M., 2002; "Activated Sludge for the Treatment of Sulphur-rich Wastewaters", Minerals Engineering, 15, 839-846.
- Canty, M., 1998; "Overview of The Sulfate-reducing Bacteria Demonstration Project Under The Mine Waste Technology Program", In: Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 61-80.
- Cohen, R.R.H., 1996; "The Technology and Operation of Passive Mine Drainage Treatment Systems", Chapter 5 in Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metal Mine Sites, EPA Seminar Publication, USEPA/625/R-95/007, 18-29.
- Costello, C., 2003; "Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies", U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, USA, 47.
- Darnall, D.W., McPherson, R.M. ve Gardea-Torresday, J., 1989; "Metal Recovery From Geothermal Waters and Groundwaters Using Immobilized Algae", In: Proceedings of the International Symposium, Biohydrometallurgy, Jackson Hole, WY, August 13-18, 341-362.
- Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M. ve McIntire, 1992; "Treatment of Metal-contaminated Water Using Bacterial Sulfate Reduction: Results from Pilot Scale Reactors", Biotechnol. Bioeng., 40, 141-199.
- Eger, P., Wagner, J.R., Melchert, G., 1997; "The Use of A Peat/Limestone System to Treat Acid Rock Drainage", In: Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Mine Drainage, Vancouver, Canada, 1195-1209.
- Evengelou, V.P. ve Zhang, Y.L., 1995; "Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevention", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 25, 141-199.
- Fyson, A., Kalin, M., Smith, M.P., 1995; "Nickel and Arsenic Removal from Mine Wastewater by Muskeg Sediments", Biotechnology and the Mining Environment, Sudbury, Ontario, Canada. 2, 459-466.
- Gothschlich, D.E., Bell, P.R.F. ve Greenfield, P.F., 1986; "Estimating The Rate of Generation of Acid Drainage Products in Coal Storage Heaps", Environ. Technol. Lett., 7, 1-12.
- Gray, N.F., 1997; "Environmental Impact and Remediation of Acid Mine Drainage: A Management Problem". Environmental Geology, 30, (1/2), 62-71.
- Gusek, J.J. ve Wildeman, T.R., 1995; "New Developments in Passive Treatment of Acid Rock Drainage", In: Engineering Foundation Conference on Technical Solutions For Pollution Prevention in the Mining & Mineral Processing Industries, Palm Coast, Jan 22-27, Florida, USA.
- Hallberg, K.B. ve Johnson, D.B., 2005; "Microbiology of a Wetland Ecosystem Constructed to Remediate Mine Drainage from a Heavy Metal Mine", Science of the Total Environment, 338, 53-66.
- Hedin, R.S., Narin, R.W. ve Kleinmann, R.L.P., 1994; "Passive Treatment of Coal Mine Drainage", Bureau of Land Mines Information Circular 9389.
- Jeffers, T.H., Ferguson, C.R. ve Seidel, D.C., 1989; "Biosorption of Metal Contaminants Using Immobilized Biomass", In: Proceedings of the International Symposium, Biohydrometallurgy, Jackson Hole, WY, August 13-18, 317-327.
- Jenssen, P.T., Muehlan, M. ve Kregstad, T., 1993; "Potential Use of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Northern Environments", In: Proceedings of 2nd International Conference on Design and Operation of Small Wastewater Treatment Plants, 193-200.
- Kratochvil, D. ve Volesky, B., 1998; "Developing the Biosorption Process for Acid Mine Drainage

- (AMD) Remediation”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 19, 323-329.
- Kuyucak, N. ve St-Germain, P., 1993; “Passive Treatments Methods for Acid Mine Drainage”, In: EPD Congress 1993, The Minerals, Metals and Materials Society, Ed: J.P. Hager, 319-331.
- Kuyucak, N. ve St-Germain, P., 1994a; “In-situ Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate Reducing Bacteria in Open Pits: Scale-up Experiences”, In: Proceedings of the First International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- Kuyucak, N. ve St-Germain, P., 1994b; “Possible Options for In-situ Treatment of Acid Mine Drainage Seepages”, In: Proceedings of the First International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- Kuyucak, N., 2002; “Role of Microorganisms in Mining: Generation of Acid Rock Drainage and its Mitigation and Treatment”, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2, (3), 179-196.
- Kepler, D.A. ve McCleary, E.C., 1994, “Successive Alkalinity-producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage. In: Proceedings of the First International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1, 195-204,
- Kleinmann, L.L.P. ve Hedin, R.S., 1993; “Treat Mine Water Using Passive Methods”, *Pollution Engineering*, 54, (5), 20-22.
- Kolmert, A. ve Johnson, D.B., 2001; “Remediation of Acidic Wastewaters Using Immobilised, acidophilic Sulfate-reducing Bacteria”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 836-843.
- Luptakova, A. ve Kusnierova, M., 2005; “Bioremediation of Acid Mine Drainage Contaminated by SRB”, *Hydrometallurgy*, 77, 97-102.
- MEND, 1990; “Assessment of Existing Natural Wetlands Affected by Low pH, Metal Contaminated Seepages (Acid Mine Drainage)”, MEND (Mine Environment Neutral Drainage Program) Project 3.12.1.
- MEND, 1996; “Review of Passive Systems for Treatment of Acid Mine Drainage”, MEND (Mine Environment Neutral Drainage Program) Project 3.14.1.
- Nicholson, R.V., 1994; “Iron-sulphide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies. In *Environmental Geochemistry of Sulphide Mine Wastes*”, Short Course Handbook, Chapter 6, Mineralogical Association of Canada, 22, 163-183.
- Pett, R.J., MacKinnon, D.S. ve Lane, P.A., 1990; “Natural Wetlands Fail to Ameliorate Acid Mine Drainage in The Fall”, In: Proceedings of the Seventh Annual General Meeting of BIOMINET, Mississauga, Ontario, 99-127.
- Postgate, J.R., 1984; “The Sulfate-Reducing Bacteria”, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, U.K, 208.
- Price, T. ve Probert, D., 1997; “Role of Constructed Wetlands in Environmentally-sustainable Developments”, *Applied Energy*, 57, (2/3), 129-174.
- Ridge, T. ve Seif, J.M., 2005; “The Science of Acid Mine Drainage and Passive Treatment”, Department of Environmental Protection, Bureau of Abandoned Mine Reclamation, http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science_of_amd.htm
- Macalady, D.L., 1998; “Passive Bioremediation of Metals and Inorganic Contaminants. Perspectives in Environmental Chemistry”, New York, Oxford University Pres, 473-495.
- Singer, P.C. ve Strumm, W., 1970; “Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step”, *Science (New York)*, 167, 1121-1123.
- Tabak, H.H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F.K. ve Govin, R., 2003; “Advances in Biotreatment of Acid Mine Drainage and Biorecovery of Metals: 1. Metal Precipitation for Recovery and Recycle”, *Biodegradation*, 14, 423-436.

Tsukamoto, T.K. ve Miller, G.C., 1999; "Methanol As a Carbon Source for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage", *Water Research*, 33, 1365-1370.

Tsukamoto, T.K., Killion, H.A. ve Miller, G.C., 2004; "Column Experiments for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage: Low-temperature, Low-pH and Matrix Investigations", *Water Research*, 38, 1405-1418.

Tuttle, J.H., Dugan, P.R., Macmillan, C.B. ve Randle, C.I., 1969; "Microbial Dissimilatory Sulfur Cycle in Acid Mine Water", *Journal of Bacteriology*, 97, 594-602.

Ueki, K., Ueki, A., Itch, K., Tanaka, T. ve Satoh, A., 1991; "Removal of Sulfate and Heavy Metals from Acid Mine Water by Anaerobic Treatment with Cattle Waste: Effects of Heavy Metals on Sulfate-reduction", *J. Environ. Sci. Health*, 26, 1471-1489.

US EPA, 1995; "Workshop Report: Mine Waste Technical Forum", July 25-27, Las Vegas, USA.

US EPA, 2000; "Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters", EPA/625/R-99/010, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268, USA.

Wakao, N., Takahashi, T., Sakurai, Y. ve Shiota, H., 1979; "A Treatment of Acid Mine Water Using Sulfate-reducing Bacteria", *J. Fermentation Technology*, 57, 445-452.

Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1995; "Selection of Reactive Mixtures for the Prevention of Acid Mine Drainage Using Porous Reactive Walls", In: *The Proceedings of Sudbury '95 Conference on Mining and the Environment*, Sudbury, Ontario, Canada, 3, 945-953,

Wheeler, W.N., Kalin, M. ve Cairns, J.E., 1991; "The Ecological Response of a Bog to Acidic Coal Mine Drainage – Deterioration and Subsequent Initiation of Recovery. In: *The Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*", Montreal, Quebec, Canada, 2, 449-464.

Wildeman, T.R. ve Laudon, L.S., 1989; "The Use of Wetlands for Treatment of Environmental Problems in Mining: Non-coal Mining Applications", In: *Proceedings of the International*

Conference on Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, Lewis Publishing, Ann Arbor, MI, 221-231.

Younger, P.L., Banwart, S.A. ve Hedin, R.S., 2002. "Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation", Kluwer Academic Press, ISBN 1-4020-0137-1, 442 s.

Zaluski, M., Trudnowski, J., Canty, M., Baker, M.A.H., 2000; "Performance of Field-Bioreactors with Sulfate-Reducing Bacteria to Control Acid Mine Drainage", In: *Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, 20-26 May, Denver, CO Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Littleton, CO. ISBN: 0-87335-182-7. 2, 1169-1175.