



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

İSTRANCA MASİFİNDEKİ DEREKÖY ANTİK BAKIR MADENİ VE
DEMİRKÖY ANTİK DEMİR MADENİNİN JEOLojİK VE
ARKEOMETALURJİK İNCELENMESİ

YİĞİT KURT

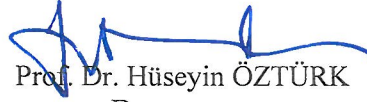
TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN ÖZTÜRK

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

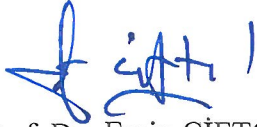
İSTANBUL-2020

Bu çalışma 20.02.2020 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Jeoloji Mühendisliği Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Hüseyin ÖZTÜRK
Danışman
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Emin ÇİFTÇİ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi

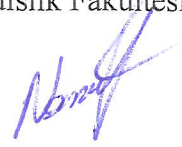
Prof. Dr. Ömer Feyzi GÜRER
Kocaeli Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Nurullah HANİLÇİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Namık AYSAL
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi





20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27009 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tezi hazırlık sürecinde, bilgi ve tecrübelerini paylaşan, arazi çalışmalarının yönlendirilmesi konusunda yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımı sabırla yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Petrografik ince kesitlerin tanımlanmasında yardımcı olan Prof. Dr. Sabah YILMAZ ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Nurullah HANİLÇİ'ye teşekkür ederim.

Özellikle SEM-EDX analizlerinin yapılması ve yorumlanması konusunda yardımcı olan ve hiç bir zaman desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Namık AYSAL'a teşekkür ederim.

Bilimsel araştırma ahlakı konusunda bana rehber olan ve tecrübelerini paylaşan Doç. Dr. Muharrem BALCI'ya teşekkür ederim.

Doktora tezi hazırlık sürecinde manevi ve bilimsel desteğini hiç bir zaman esirgemeyerek yanımda olan ve çalışmamın tamamlanması konusunda beni yönlendiren Sayın Dr. Öğr. Gör. Davut LAÇİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Kazı, araştırma ve arkeometri alanındaki tecrübelerini paylaşarak özellikle arazi çalışmaları konusunda rehber olan ve çalışmaya yön veren Sayın Prof. Dr. Hadi ÖZBAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan Arş. Gör. Dr. Zeynep CANSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının her aşamasında katkı sağlayan, karşılaşılan her türlü zorlukların aşılması için rehber olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Onur ALKAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Arazi çalışmalarına katkıda bulunan Arş. Gör. Dr. Serdar AKGÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

Arazi çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Dr. Alexander Maass ve Catejan Geiger (Ruhr-Universität Bochum)'e teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışma yapmam konusunda bana referans olan İnş. Müh. Suat MEYDAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle arazi çalışmalarım yanımda olan ve bir doğabilimci ruhuyla elinden gelen tüm katkıyı sağlamaya çalışan değerli arkadaşım Adem GÖZÜTOK'a ve Barış ŞENGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Dereköy Muhtarı Sayın Remzi KASAP'a arazi çalışmalarım sırasında sağlamış olduğu yardım ve kolaylıklardan dolayı çok teşekkür ederim.

Arazi çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Niyazi BABAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmama önemli katkılarda bulunan sayın Sırrı TAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Benim için her şeyden kıymetli olan aileme sonsuz teşekkürler...

Şubat 2020

Yiğit KURT



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. ÇALIŞMANIN AMACI	2
2.2. ÇALIŞMA ALANININ TANITIMI	2
2.2.1. Çalışma Alanının Konumu	2
2.2.2. Morfoloji.....	2
2.2.3. İklim ve Bitki Örtüsü.....	4
2.2.4. Ekonomik Durum	5
2.2.5. Yerleşim Yerleri	5
2.2.6. Ulaşım.....	5
2.3. BÖLGESEL JEOLJİ	5
2.4. TRAKYA BÖLGESİ TARİHİ DÖNEM MADENCİLİĞİ	9
2.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	17
3.1. SAHA ÇALIŞMALARI.....	17
3.2. MİNERALojİK VE PETROGRAfİK ÇALIŞMALAR	17
3.3. CEVHER MİKROSKOBİSİ ÇALIŞMALARI.....	18
3.4. X-RAY DİFRAKTOMETRE ÇALIŞMALARI	18
3.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM-EDX) ÇALIŞMALARI	18
3.6. ¹⁴ C YAŞ TAYİNİ ÇALIŞMALARI	19
3.7. JEOKİMYA ÇALIŞMALARI	20
3.8. BÜRO ÇALIŞMALARI	20
4. BULGULAR.....	21

4.1. DEREKÖY ANTİK BAKIR MADENİ.....	21
4.1.1. İnceleme Alanının Jeolojisi	21
4.1.2. Yatak Tipi.....	23
4.1.3. Arkeometalurjik Bulgular.....	25
4.1.3.1. Tarihi Dönem Madenciliği	25
4.1.3.2. Cevher Mineralojisi ve Petrografisi	35
4.1.3.3. Cüruf Mineralojisi ve Petrografisi	39
4.1.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları.....	58
4.1.3.5. Odun Kömürü	70
4.1.3.6. Cüruflardan ¹⁴ C Yaş Tayini	72
4.1.3.7. Cevher ve Cüruf Jeokimyası	73
4.2. DEMİRKÖY DEMİR DÖKÜMHANESİ.....	84
4.2.1. Bölgenin Jeolojisi	84
4.2.2. Demir Cevherleşmesi	85
4.2.3. Arkeometalurjik Bulgular.....	89
4.2.3.1. Tarihi Dönem Madenciliği	89
4.2.3.2. Cevher Mineralojisi ve Petrografisi	100
4.2.3.3. Cüruf Mineralojisi	104
4.2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları.....	109
4.2.3.5. Cüruflardan ¹⁴ C Yaş Tayini	118
4.2.3.6. Cevher ve Cüruf Jeokimyası	120
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	132
5.1. TARTIŞMA	132
5.1.1. Pirometalurjinin Termodinamiği.....	134
5.1.2. Dereköy Antik Bakır Yatağında Madencilik ve Metalurji.....	137
5.1.3. Demirköy Fatih Dökümhanesi' nin Demir Kaynağı ve Metalurjisi.....	141
5.2. SONUÇLAR	150
5.2.1. Dereköy Antik Bakır Madeni	150
5.2.3. Demirköy Fatih Dökümhanesi	152
KAYNAKLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	166

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Çalışma alanının yer bulduru haritası; a) Çalışma alanının konumu, b) Çalışma alanının kapsadığı pafta numaraları	3
Şekil 2.2: Istranca bölgesine ait stratigrafik sütun kesit (Akgündüz, 2017 den değiştirilmiştir).	7
Şekil 2.3: Istranca Masifi ve çevresinin jeoloji haritası (Okay ve Yurtsever, 2006).	8
Şekil 2.4: Neolitik yaşam biçiminin olduğu çekirdek bölgeler (Özdoğan, 2016).	11
Şekil 2.5: Neolitik yaşam biçiminin başka bölgelere aktarımı sürecinde yeni oluşan çekirdek bölgeler (Özdoğan, 2016).	12
Şekil 4.1: Dereköy ve dolayının basitleştirilmiş jeoloji haritası (Çağlayan ve Yurtsever 1998 den değiştirilmiştir.)	22
Şekil 4.2: a) Dereköy plütunu ve mermerler arasındaki kontakt zonundaki malakit oluşumları, b) Skarn zonunda gelişmiş granat mineralleri, c) Skarn zonunda gelişmiş epidot mineralleri.	23
Şekil 4.3: Dereköy yol yarmalarındaki skarn zonlarındaki kalsilikat mineralleri.	24
Şekil 4.4: Dereköy antik bakır madeninin jeoloji haritası (Çağlayan ve Yurtsever 1998 den değiştirilmiştir).	25
Şekil 4.5: Bahtiyar Tepe’ de yapılan antik madencilığe ait bir işletme çukuru.	26
Şekil 4.6: Bakırın ayrılması ve işlenmesi için zaman çizelgesi (Forbes, 1950’ye göre (Mainz, 2015’ den alınmıştır). (B.C.E: Milattan önce, C.E: Milattan sonra).	27
Şekil 4.7: Yaklaşık 20-30 cm boyutunda ve kâse şeklindeki ilkel ergitme çanakları. Ghabristan, M.Ö. 4. bin yılın başları (Fazeli ve diğ. 2005). (Deutsches Bergbau-Museum’ dan Thomas Stöllner ve Gero Steffens’ ın izni ile alınan fotoğraflar, Thornton, 2014.)	28
Şekil 4.8: Bakır ergitme fırınlarının gelişimini gösteren taslak çizim; a) Normal bir kamp ateşi, b) Kamp ateşine oksijen takviyesi için üfleç eklenmesi, c) Fırın tabanına taş döşenmesi, d) Tabana döşenen taşın kil ile sıvanması (Mainz, 2015).	29
Şekil 4.9: İsrail’in Timna bölgesinde M.Ö yaklaşık 3500 yıllarına tarihlenen bir bakır ergitme fırını modeli. A) Yan profilden görünüm, B) Üstten görünüm. (Tylecote, 1967).	30

Şekil 4.10: Ergitme fırını içine düşmüş 2 farklı granit parçası. a1 ve b1; Granit parçalarının ham halleri, a2 ve b2: Granit parçalarının kesilmiş yüzey görüntüsü (granitik doku), a3: Graniti replase ederek katılaştıran bakır metali, b3: Granit parçası yüzeyinde soğuyarak katılaştıran bakır metali.	32
Şekil 4.11: Fırın içine düşmüş granit parçalarının ince kesit çift nikol (a) ve tek nikol görüntüsü (b).	33
Şekil 4.12: Kenarları oval olarak gelişmiş, akma yapıları belirgin cüruf; a) Kenarları sağlam cüruf, b) Kenarı kırılmış cüruf.	33
Şekil 4.13: Dereköy antik bakır işletmesinde yarı yanmış kömür kalıntılarını ve bakır küreciklerini içeren cüruf (a2 ve b2).	34
Şekil 4.14: Dereköy antik bakır işletmesine kaynaklık eden Bahtiyar Tepe cevherleşmesi minerallerinin oluşum sırası.....	35
Şekil 4.15: Dereköy antik bakır madenine ait magnetit minerallerinin parlatma kesiti mikrofotografı. a-b) Magnetit mineralleri ve kristalografik eksen düzlemleri ile kırık ve çatlaklar boyunca gelişen hematit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin ara boluklarında gelişmiş kalkopirit mineralleri.....	36
Şekil 4.16: Dereköy antik bakır madenine ait magnetit minerallerinin parlatma kesiti mikrofotografı. a-b-c) Magnetit ve kalkopirit minerallerinin oksidasyonu ile sınırları boyunca oluşan kolloform yapıli götit mineralleri, d) Kalkopirit / Magnetitin tamamen okside olarak götit mineraline dönüşerek tüketilmesi.....	37
Şekil 4.17: Dereköy bakır cevherleşmesinde skarn zonuna ait parlatma kesiti mikrofotografı. a-b-c d) Kalkopirit minerallerinin alterasyonu sonucu önce götit sonra kovellin minerallerine dönüşmesi, e-f) Magnetit minerallerinin ara boşluklarında gelişmiş kalkopirit mineralleri.	38
Şekil 4.18: Dereköy bakır cevherleşmesinde skarn zonuna ait parlatma kesiti mikrofotografı. a-b) Kalkopirit minerallerinin oksidasyon ürünü olarak gelişmiş malahit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin kırık ve çatlaklarında gelişmiş malahit mineralleri.....	39
Şekil 4.19: Dr-8 ve Dr-11 nolu cüruf numunelerine ait XRD desenleri.	40
Şekil 4.20: Dr-1 ve Dr-2 nolu cüruf numunelerine ait XRD desenleri.	41
Şekil 4.21: Bir saat boyunca 145 °C, 300 °C, 850 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında kalsine edilen CuO (Tenorit)' in XRD deseni (Ratnawulan ve diğ., 2017 den alınmıştır).	42
Şekil 4.22: Dereköy antik bakır madeninden alınan cürufların ince kesit mikrofotografı. a-b-c-d: İskelet yapıli minerallerin olivin minerallerinden dönüşüm aşaması, e-f: Olivinlerin zayıf zonlardan itibaren piroksene dönüşümü ile oluşan zonlu yapı, g-h: Gelişimini tamamlamış iskelet ve dendrit yapıli diyopsit mineralleri.....	44

Şekil 4.23: Dereköy antik bakır işletmesindeki cüruf örneklerinde görülen, diyopsit-hedenberjit minerallerine ait kristal habitus evriminin taslak gösterimi.	45
Şekil 4.24: Dereköy antik bakır madenindeki cürufların ince kesit mikrofotografları. a-b: Dendritik yapılı diyopsit mineralleri, c-d: Mızrak şekilli diyopsit mineralleri.	46
Şekil 4.25: Dereköy antik bakır madenindeki cürufların ince kesit mikrofotografları. Bir merkezden itibaren ışınsal olarak büyüyen diyopsit mineralleri (a-b) ve Yarı dentritik diyopsit mineralleri (c-d).	47
Şekil 4.26: Ani soğumaya (undecooling) bağlı olarak gelişen titanomagnetit minerallerinin kristal habitus evrimi.	48
Şekil 4.27: Soğuma hızı ve ani soğuma (undercooling) derecesinin artmasına bağlı olarak magnetit minerallerinin haç kollarından a) Açılmaların başlaması, b) Açılan kolların rekabet halinde büyümeye başlaması.....	49
Şekil 4.28: Kristalin ve amorf silisyum dioksitin fiziksel yapısının karşılaştırılması (William ve diğ., 2001 den değiştirilmiştir).	50
Şekil 4.29: Nüvelenme hızı ve kristal büyüme hızının şematik gösterimi (Grand ve diğ., 2015 ten alınmıştır).....	51
Şekil 4.30: Forsteritik olivin kristallerinin soğuma hızı ve ani soğuma derecesinin bir fonksiyonu olarak evrimleşme süreci (Faure ve diğ., 2003' e göre çizilmiştir).....	52
Şekil 4.31: Tek aşamalı soğutma deneylerinde görülen kristal şekillerinin özeti ve a) feldspat b) klinopiroksen c) olivin d) amfibol mineralleri için; ani soğumaya karşılık zamanla habitus evrimleri (Shea ve Hammer, 2013 den alınmıştır).	54
Şekil 4.32: Işınsal kristallerin oluşumu : a) Kristal köşesi veya kenarındaki sıvı hacim yüzeydeki sıvı hacimden büyüktür b) Uzamış kristalin ucundaki sıvı hacim iyi gelişmiş yüzeylerden daha büyüktür (Shelley, 1993 den alınmıştır).	56
Şekil 4.33: Ana hoper kristali. 2: Hazne kristalinin içinde büyük bir kum saati oluşur ve boşluğun dışına çıkar. Bu büyük üst üste gelişim hoper kristalinin etrafındadır ancak hiç bir zaman onunla temas halinde değildir. 3: Birinci büyük kristalin ikinci üstüste büyümesidir. Bu ikinci nesil ana hoper kristalinin büyümesini engeller. 4: gelişebilecek üstüste büyümelerle rekabet halinde olmayan ana hoper kristal bölgesi (Faure ve diğ., 2003a dan alınmıştır).....	57
Şekil 4.34: Soğuma hızı ve ani soğuma derecesinin bir fonksiyonu olarak olivin' in morfolojik varyasyonları. A: Yavru kırlangıç kuyruğu ($-\Delta T = 68^{\circ} C$), B: Kırlangıç kuyruğu ($-\Delta T = 122^{\circ} C$), C: Çok düşük ani soğuma derecelerinde ($-\Delta T = 258^{\circ} C$) dentritik liflerin uzunluğu önemli ölçüde artar (Faure ve diğ., 2003a dan alınmıştır).	58
Şekil 4.35: Backscatter elektron mikroskop fotoğrafında yarı ergimiş granit parçası içine enjekte olmuş cüruf ve cüruf içinde askıda kalan bakır ve demir bakımından zengin bakır matları görülmekte.(Cu ₂ S-FeS). Örnek No: Dr-4-1.....	61

Şekil 4.36: Bakır cürufları içinde askıda kalan bakır ve demir bakımından zengin bakır matları geç evre oluşumu şeklinde, ani kristallenmeye maruz kalmış piroksen mineralleri ve fayalitik hamur.(Cu ₂ S-FeS). Örnek No: Dr-12.	63
Şekil 4.37: Dereköy antik bakır madenine ait cürufların kimyasal dağılımı. SiO ₂ -FeO-Al ₂ O ₃ ve SiO ₂ -CaO-FeO üçlü diyagramı (Levin, 1964; Piatak, 2014).	64
Şekil 4.38: Ani soğuma sonucu dendridik yapıli gelişmiş piroksen mineralleri ve ara boşluklarında gelişmiş demirce zengin matlar. Örnek No: Dr-13.	66
Şekil 4.39: Dereköy antik bakır işletmesinde döküm olarak elde edilmiş elementel bakır örneğinin SEM-EDX analiz görüntüsü.	68
Şekil 4.40: Cüruf ve ergitmede kullanılan odun kömürleri (Dereköy antik bakır işletmesi).....	72
Şekil 4.41: Dereköy Antik Bakır İşletmesine ait kömürleşmiş odunlardan yapılan ¹⁴ C yaş tayini.....	73
Şekil 4.42: Dereköy genelindeki granitler ve Dereköy Antik Bakır işletmesine ait cevher ve cüruf örneklerinin Kondrite göre normalize edilmiş (Boynton, 1984) nadir yer elementi (REE) desenleri. a) Granite ait nadir yer element desenleri, b) Cevhere ait nadir yer element desenleri, c) Cürufa ait nadir yer element desenleri, d) Granit, cevher ve cüruf örneklerinin ortalama değerlerine ait nadir yer element desenleri.	78
Şekil 4.43: Dereköy Antik bakır madenine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama nadir yer element değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.	79
Şekil 4.44: Dereköy Antik Bakır İşletmesine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama iz element değerlerinin karşılaştırması-1.....	82
Şekil 4.45: Dereköy antik bakır madenine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama iz element değerlerinin karşılaştırması-2.	82
Şekil 4.46: Demirköy Plütunu ve çevresinin jeoloji haritası (Karacık, 2010).	85
Şekil 4.47: Fatih Demir Dökümhanesi'nin de kurulu olduğu Değirmendere tabanında zenginleşmiş magnetitli kumlar.....	87
Şekil 4.48: Dökümhane çevresindeki; a - b) Ana dereleri besleyen tali kollarda magnetitli kumların zenginleşmesi, c - d) Dere taşkın düzlüklerinde zenginleşen magnetitli kumlar.....	88
Şekil 4.49: a) Orman ve köy yollarında biriken granit arenaları, b-c) Yollarda biriken magnetitli kumların yakın görünümü.	89
Şekil 4.50: Demirköy Fatih Dökümhanesi' nin konumunu gösterir harita.	90
Şekil 4.51: Fatih Dökümhanesi' nin kurtarma kazısı çalışmalarından sonraki hali (Yazıcı, 2016).	91

Şekil 4.52: a) Dökümhanedeki yüksek fırın kalıntısı, b) Küçük işletmedeki Renn fırını (Foto: Danışman ve diğ., 2012).	92
Şekil 4.53: Bir yüksek fırının çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.	93
Şekil 4.54: Fatih Dökümhanesi'ndeki Renn fırınlarında elde edilen sünger demirlerden dövülerek üretilmiş balta, çekiç ve çivi örneği (A. Sırrı TAYAN koleksiyonu).	95
Şekil 4.55: Yüksek oranda metal demir kürecikleri içeren, gaz boşluklu renn fırın cürufu. a) Demirli kısımları oksitlenmiş dış yüzey b) Kesilerek metal demir küreciklerinin net olarak görüldüğü iç kısmı.	96
Şekil 4.56: Dökümhaneden alınan yuvalak örneği. a) Yuvalağın dış kısmı, b) Yuvalağın iç kısmı.	97
Şekil 4.57: Yüksek fırınlarda elde edilen ve demir içeriği çok düşük (%1-2) olan cüruf örneği.	97
Şekil 4.58: Demirin zaman içindeki metallurjik evrimi (Mainz, 2015), (B.C.E: Milattan önce, C.E: Milattan sonra).	99
Şekil 4.59: Demirköy intrüzif kompleksinden mafik magma damlacıkları içeren ayrılmış ve dağılgan yapıya sahip granodiyorit.	100
Şekil 4.60: Demirköy granodiyoritlerine ait ince kesit mikrofotografı. a-b) Granodiyoritlerin holokristalin hipidiyomorf dokusu, c-d) Çift yönde dilinim gösteren amfiboller ile zonlu plajiyoklazlar ve plajiyoklazlarda görülen serisitleşme, e-f) Magmatik olarak oluşan tek epidot minerali; allanitler.	102
Şekil 4.61: Demirköy granodiyoritlerine ait parlatma kesitlerinin mikrofotografı. a-b) Amfibol mineralleri içerisindeki magnetit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin kristalografik eksen düzlemleri boyunca gelişen magnetit-ilmenit ayrışım lamelleri.	103
Şekil 4.62: Demirköy granodiyoritlerine ait parlatma kesitlerinin mikrofotografı. a-b) Magnetit minerallerinde görülen tipik özşekilli magnetit oktaederleri, c-d) Derelerde zenginleşen magnetit kumlarındaki magnetitlerin kristal kenarları boyunca gelişen kırmızı toprağımsı renkli, oksitlenme ürünü götit gelişimi.	104
Şekil 4.63: Dmr-1 ve Dmr-2 nolu cüruf numunelerine ait X-Işını kırınım grafikleri.	105
Şekil 4.64: Dmr-8 ve Dmr-10 nolu cüruf numunelerine ait X-Işını kırınım grafikleri.	106
Şekil 4.65: Farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi sonrası silika-alumina nanoparçacıklarının X-Işını kırınım grafikleri (Song ve diğ., 2018). (c: kristobalit, m: mullit).	107
Şekil 4.66: Dmr-2 nolu demir cürufu örneğine ait camsı hamur içerisindeki titanit, kuvars parçası ve demir kürecikleri.	110

Şekil 4.67: SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ üçlü diyagramında Fatih Dökümhanesi cüruflarının kimyasal bileşimi (Levin, 1964; Piatak, 2014 den düzenlenmiştir).	112
Şekil 4.68: Dmr-4-1 nolu demir cürufu örneğine ait camsı matriks içerisindeki rutil/ilmenit ve demiroksit dolgulamaları.	112
Şekil 4.69: Camsı matriks içindeki fayalit kristalleri, kuvars ve demirli (magnetit/hematit) bileşenler.	114
Şekil 4.70: Dmr-5 nolu demir cürufuna ait camsı matriks içerisindeki demir kürecikleri ve fayalitlik faz.	116
Şekil 4.71: Fatih Dökümhanesi' ne ait kömürleşmiş odunlardan yapılan ¹⁴ C yaş tayini.	119
Şekil 4.72: Demir cevher ve cüruflarına ait ortalama major oksit bileşenlerinin karşılaştırmalı incelenmesi.	120
Şekil 4.73: İnceleme alanındaki granitler ve Fatih Dökümhanesi cevher ve cüruf örneklerinin Kondrite göre normalize edilmiş (Boynton, 1984) nadir yer elementi (REE) desenleri. a) Granite ait nadir yer element desenleri, b) Cevhere ait nadir yer element desenleri, c) Cürufa ait nadir yer element desenleri, d) Granit, cevher ve cüruf örneklerinin ortalama değerlerine ait nadir yer element desenleri.	124
Şekil 4.74: Fatih Dökümhanesi cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer elementlerinin ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.	125
Şekil 4.75: Fatih Dökümhanesi' ne ait cevher ve cüruf örneklerinin iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları-1.	126
Şekil 4.76: Fatih Dökümhanesi' ne ait cevher ve cüruf örneklerinin iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları-2.	127
Şekil 4.77: Fatih Dökümhanesi' ne ait granit, cevher ve cüruf örneklerinin önemli miktarda zenginleşen iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.	128
Şekil 5.1: (a) Geç Kretase magmatizmasının evrimi gösteren blok diyagram (Keskin ve diğ., 2010; Keskin ve Tüysüz., 2017; Aysal ve diğ., 2017), (b) Geç Kretase de gelişen yay magmatizması ve Dereköy, Demirköy plütonları (Georgiev ve diğ., 2012) ve (c) DİK üyelerine bağlı gelişen maden yataklarının oluşumu. Mp: Moesian Platformu, Db: Doğu Balkanidler, Yb: Yambol Burgaz, Ist: Istranca. Istranca masifi temel kayalar yaş verileri Aysal ve diğ., 2018 den alınmıştır)	133
Şekil 5.2: Oksitli bileşenler için, sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji değişimlerine göre Ellingham diyagramı.	135
Şekil 5.3: Demirköy, Değirmen dere içindeki koyu renkli hatlar şeklinde belirginleşen demirce zengin kısımlar.	143
Şekil 5.4: Demirköy, Değirmen dere taşkınlarında zenginleşmiş demirli plaser zonlar.	144

Şekil 5.5: Demirköy ve civarındaki derelerde demirli bileşenlerin biriktirilmesi için açılan çukurların şematik gösterimi.....	144
Şekil 5.6: Ana dökümhane kompleksindeki magnetit kumu deposu (Dervişoğlu, 2005).	145
Şekil 5.7: Fatih Dökümhanesi çevresindeki granit dokusunun a) uzaktan görünümü, b-c-d) amfibollerin korunduğu toprak görüntüsü.	147
Şekil 5.8: Skarn tip İç Anadolu demir cevherleri ve Demirköy magnetitli dere kumlarının ağır element içeriklerinin karşılaştırılması (Skarn tip İç Anadolu demir cevherlerine ait değerler Öztürk ve diğ., 2016'dan alınmıştır).	148



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Kristal şekli, soğuma hızı ve ani soğuma derecesi arasındaki ilişki (Faure ve diğ., 2003a dan düzenlenmiştir).	55
Tablo 4.2: Dr-4-1 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.	62
Tablo 4.3: Dr-12 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).	65
Tablo 4.4: Dr-13 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).	67
Tablo 4.5: Dereköy antik bakır işletmesinde döküm olarak elde edilmiş elementel bakır örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).	69
Tablo 4.6: Dereköy antik bakır madeni cüruflarının Eu değerleri ve Taylor ve McClennan, 1989' a göre hesaplanan Eu/Eu* değerleri.	75
Tablo 4.7: Cevher ve cüruf örneklerinin major oksit bileşimleri (%).	77
Tablo 4.8: Cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer element bileşimleri (ppm).	80
Tablo 4.9: Cevher ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri (ppm).	83
Tablo 4.10: Cevher ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri (ppm).	83
Tablo 4.11: Demirköy intrüzif kütlesi kayalarına ait bozuşma parametrelerinin ortalama ve aralık değerleri (Ulusoy, 2012 den alınmıştır).	86
Tablo 4.12: Bileşimlerine göre cürufların serbest akma sıcaklığı (Tylecote, 1976).	94
Tablo 4.13: Demir alaşımları ve özellikleri (Aitchison, 1960; Mainz, 2015).	98
Tablo 4.14: Dmr-2 nolu cüruf örneğinin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.	111
Tablo 4.15: Dmr-4 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.	113
Tablo 4.16: Dmr-9 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.	115
Tablo 4.17: Dmr-5 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.	117
Tablo 4.18: Granit, dere kumu ve cüruf örneklerinin major oksit bileşimleri.	122
Tablo 4.19: Demirköy Fatih Dökümhanesi cüruflarının Eu değerleri ve Taylor ve McClennan, 1989 a göre hesaplanan Eu/Eu* değerleri.	123

Tablo 4.20: Fatih Dökümhanesi' ne ait granit, cevher ve curuf örneklerinin önemli miktarda zenginleşen iz elementlerinin dağılımları. (Granit değerleri Karacık, 2010 dan alınmıştır.).....	128
Tablo 4.21: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin nadir yer element bileşimleri (ppm).	130
Tablo 4.22: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri-1.....	130
Tablo 4.23: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri-2.....	131



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

Mag	: Magnetit
Hem	: Hematit
¹⁴C	: Karbon 14 izotopu
Mlc	: Malakit
Ccp	: Kalkopirit
Gth	: Götite
Cv	: Kovellit

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

Dmr	: Demirköy
Dr	: Dereköy
PPN-A	: Çanak çömleksiz Neolitik dönem A
PPN-B	: Çanak çömleksiz Neolitik dönem B
DİK	: Demirköy İntrüzif Kompleksi
AMS	: Hızlandırılmış kütle spektroskopisi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ISTRANCA MASİFİNDEKİ DEREKÖY ANTİK BAKIR MADENİ VE DEMİRKÖY ANTİK DEMİR MADENİNİN JEOLJİK VE ARKEOMETALURJİK İNCELENMESİ

Yiğit KURT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ÖZTÜRK

Istranca bölgesinin jeolojisi Paleozoyik yaşlı metamorfik, Mesozoyik yaşlı plütonik ve volkano-tortul ve Senozoyik yaşlı tortul kayalardan oluşur. Mesozoyik ve Senozoyik formasyonlar Eosen ve daha genç kayalar tarafından uyumsuzlukla örtülürler. Demirköy, Şükrüpaşa ve Boztaş plütonları Istranca Masifi içerisindeki Kretase yaşlı plütonlar olup, bunların dokanaklarında pek çok cevherleşme yer alır. Demirköy Plütonunun karbonatlı kayalarla olan dokanaklarında skarn tipi demirli bakır yatakları gelişmiştir. Bu yatakların en önemlisi Demirköy bakır yatağı olup buradaki bakır sülfürlü ve bakır karbonatlı bakır cevherleşmesi antik dönemdeki bakır madenciliğinde ve ergitmesinde cevher kaynağını oluşturmuştur. Demirköy magnetit granitinden serbestleşen magnetitler ise dere kıyılarında zenginleşerek Fatih Demir Dökümhanesi'ne cevher kaynağı sağlamıştır.

Demirköy antik bakır madeni cüruflarının X-Işını kırınım grafiklerinde saptanan tenorit, ergitme işlemleri sırasındaki sıcaklığın 1000 °C nin üzerine çıktığına işaret eder. Demirköy antik bakır madeni cürufları genel olarak fayalitik bir matriksten oluşur ve dağınık şekilde ortalama 4 mm çapında bakır- bakır sülfür kürecikleri içerir. Ani soğuma nedeniyle Demirköy cüruflarında çok tipik dendritik ve iskelet yapıları tespit edilmiştir. Yine Demirköy demir cüruflarının X-Işını kırınım grafiklerinde saptanan mullit, ergitme işlemleri sırasındaki sıcaklığın 1500 °C nin üzerine çıktığına işaret eder. Demirköy Fatih dökümhanesi cürufları ise genel olarak camsı bir matriksten oluşur ve 1- 2 cm çapında demirli ve silisli kürecikleri içerir. Demirköy antik bakır madenindeki odun kömürlerinden yapılan ¹⁴C yaş tayini ile bu madenin takvim yaşı M.S. 72-

219 yıl olarak belirlenmiştir. Antik Fatih Dökümhanesindeki ergitme işleminin takvim yaşı ise (¹⁴C) M.S. 1812-1919 olarak saptanmıştır.

Bakır cüruf kimyasının jeostatistiksel değerlendirilmesinde Cu elementinin; U ve W ile yüksek düzeyde, Sn, Y, Mo ile orta düzeyde pozitif korelasyon gösterdiği saptanmıştır. Öte yandan Cu elementi Ga ve Ta ile yüksek düzeyde, Co ve Ni ile orta düzeyde negatif korelasyon göstermektedir. İz elementlerden Zr, Ba, Rb, Sr, Mo, Pb, W, Ta ve tüm NYE bakırın cüruf fazında, Au, Ag, Cd ise bakırın metal fazında zenginleştiği saptanmıştır. Cevher ve cüruf örnekleri kondrite normalize NYE desenlerinin benzerlik göstermesi, cevher kaynağı olarak Bahtiyar Tepe skarn cevherinin kullanıldığına işaret etmektedir.

Demirköy Fatih dökümhanesi'nden alınan cüruf ile Bulanıkdere ve Değirmendere'ye ait dere kumlarının jeokimya analiz sonuçları dere kumlarının ergitilmeden önce yıkanarak zenginleştirildiğine işaret etmektedir. İz element analizleri Zr, Ba, Cs, Hf, Th, U, Y, Sr ve tüm NYE lerinin demirin cüruf fazında, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Au' ın ise demirin metal fazında zenginleştiğini göstermektedir. Demir cürufunun Zr ve Ba değerleri granite göre sırasıyla 3 kat ve 2,5 kat zenginleşme gösterir. Magnetitli dere kumu ile cüruf örneklerinin benzer kondrite normalize NYE desenleri göstermesi ve Zr, Ba gibi ağır elementlerin hem dere kumlarında hem de cüruflarda zenginleşmesi cevher kaynağının açık olarak magnetitli dere kumu olduğunu gösterir.

Ocak 2020, 166 sayfa.

Anahtar kelimeler: Dereköy antik bakır madeni, Demirköy antik demir işletmesi, Kırklareli

SUMMARY

Ph.D. THESIS

GEOLOGICAL AND ARCHAEO-METALLURGICAL INVESTIGATION OF THE DEREKÖY ANTIQUE COPPER MINE AND DEMİRKÖY ANTIQUE IRON MINE IN STRANDJA

Yiğit KURT

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Engineering Sciences

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ÖZTÜRK

Geology of the Istranca region consists of Paleozoic metamorphic, Mesozoic plutonic and volcano-sedimentary and Cenozoic aged sedimentary rocks. Mesozoic and Cenozoic formations are unconformably overlain by Eocene and younger rocks. The Demirköy Dereköy, Şükrüpaşa and Boztaş plutons are Cretaceous aged plutons in the Istranca Massif and there are many mineralizations in their contacts. In the contacts of Dereköy Pluto with carbonated rocks, skarn type ferrous copper deposits developed. The most important of these deposits is the Dereköy copper deposit, where copper sulphide and copper carbonate copper mineralization formed the source of ore in copper mining and melting in ancient times. The magnetites that have been decomposed from Demirköy magnetite granite have been enriched on the banks of the streams and provided an ore source to the Fatih Demir Foundry.

The tenorite detected in the X-Ray diffraction graphs of Dereköy antique copper mine slags indicates that the temperature during melting processes exceeded 1000 °C. Dereköy antique copper mine slags generally consist of a fayalitic matrix and contain a scattered average of 4 mm diameter copper-copper sulfur prills. Due to the undercooling, very typical dendritic and skeletal structures were detected in Dereköy slags. The mullite, which was also found in the X-Ray diffraction graphs of Demirköy iron slags, indicates that the temperature during smelting

rose above 1500 ° C. The Demirköy Fatih foundry's slags generally consist of a glassy matrix and contain ferrous and siliceous prills with a diameter of 1-2 cm. By the determination of carbon-dating (^{14}C) from charcoal in Dereköy Ancient Mine, the calendar age of this mine was A.D. 72-219 years determined. By the charcoal (^{14}C) obtained from Fatih Iron Foundry, this antique mine's calendar age was determined as A.D. 1812-1919.

In the geostatistical evaluation of copper slag chemistry, Cu element; It was found that there was a high level of positive correlation with U and W, and moderate positive correlations with Sn, Y, Mo. On the other hand, the Cu element shows a high level of negative correlation with Ga and Ta and a moderate negative correlation with Co and Ni. Trace elements Zr, Ba, Rb, Sr, Mo, Pb, W, Ta and all REE copper were found to be enriched in the slag phase and Au, Ag, Cd are enriched in the metal phase of copper. The ore and slag samples show similarity to the chondrite normalized REE patterns, indicating that Bahtiyar Tepe skarn ore is used as the ore source.

The geochemical analysis results of the river sands of Bulanikdere and Degirmendere with the slag taken from the Demirkoy Fatih foundry indicate that the river sands are enriched by washing before smelting. Trace element analysis shows that Zr, Ba, Cs, Hf, Th, U, Y, Sr and all REE's are enriched in the slag phase and Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Au in the metal phase of iron. Zr and Ba values of iron slag show 3 times and 2.5 times enrichment, respectively, according to granite. Magnetized river sand and slag samples show similar chondrite normal REE patterns and heavy elements such as Zr and Ba are enriched both in river sands and slags, and the ore source is clearly magnetite river sand.

January 2020, 166 pages.

Keywords: Dereköy ancient copper mine, Demirköy ancient iron foundry, Kırklareli

1. GİRİŞ

Tarih öncesinden günümüze bakır madenciliğinin yapıldığı önemli bir arkeometallurjik koridor olan Istranca Dağları, batıda Bulgaristan'a ve Romanya'ya uzanır. Istranca Masifinde Geç Kretase yay magmatizmasına bağlı porfiri ve skarn tipte Cu ve Au yatakları (Ohta ve diğ., 1988; Nakov ve diğ., 2002; Quadrt ve diğ., 2005; Yiğit, 2009; Georgiev ve diğ., 2012; Bertrand ve diğ., 2014;) yanında skarn tip demir yatakları da gelişmiştir (Taner ve Çağatay, 1982). Bakır madenciliğine Bronz çağında başlanmış olup bölgede bakır izabesiyle ilgili pek çok cüruf yığını (Wagner ve Öztunalı., 2000; Pernicka ve diğ., 2002) ve maden işletme çukurları (Alpay, 1950) ile Osmanlı Dönemi demir madenciliğinden kalan fırınlar görülmektedir.

Arkeometalurjinin en önemli sorunlarının başında, ergitilen cevherin kaynağının ve kökeninin ortaya konulması gelmektedir. Cevher, ergitme sonucu ortaya çıkan cüruf ve elde edilen metal külçe arasındaki element geçişleri korele edilerek hem cevher kaynağı belirlenmiş olur hem de yapılan ergitme işlemlerindeki yöntem ve teknikler ortaya konulabilir. Bunun için bölgede antik dönemde işletilmiş Dereköy antik bakır madeninin cevheri ve cürufu, Demirköy Fatih Dökümhanesi cevheri ile cürufu arasındaki mineralojik ve jeokimyasal ilişki incelenmiştir. Cevherin izabesi sırasında metale veya cürufa geçen ana element oksitler ile iz ve nadir yer elementlerinin kondrite normalize edildiğinde özel bir desen göstermesi beklenen bir durum olup cevherden cüruf ve metale bağlanan element birliktelikleri, cüruf tipinin (bakır, demir, kurşun cürufu gibi) ayırt edilmesinde yol gösterici olabilir. Bu çalışmada özellikle nadir yer elementlerinin ergitme sırasındaki davranışı cevher ve cürufta karşılaştırmalı irdelenmiş ve kondrite normalize desenlerinin yorumlanmasıyla kullanılan cevher kaynaklarının kökenine bir yaklaşımda bulunulması amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu tez çalışması ile; Istranca Dağları'ndaki antik demir ve bakır işletmelerine kaynaklık eden cevher, izabe işlemleri sonucu elde edilen metal ve bu işlem sonucu atık olarak ortaya çıkan cüruflar jeolojik ve arkeometalurjik açıdan incelenmiştir. Bu kapsamda cevher ve cürufların mineralojisi ve jeokimyası ile izabe işlemlerinde kullanılan odun kömürlerinin ^{14}C analizleri yapılarak antik madenlerdeki madencilik ve metalurjik işlemlerin ne zaman yapıldığı, hangi yöntem ve tekniklerin kullanıldığı, yaklaşık olarak ne kadar metal elde edildiği ve kullanılan cevherlerin olası kaynakları araştırılması amaçlanmıştır.

2.2. ÇALIŞMA ALANININ TANITIMI

2.2.1. Çalışma Alanının Konumu

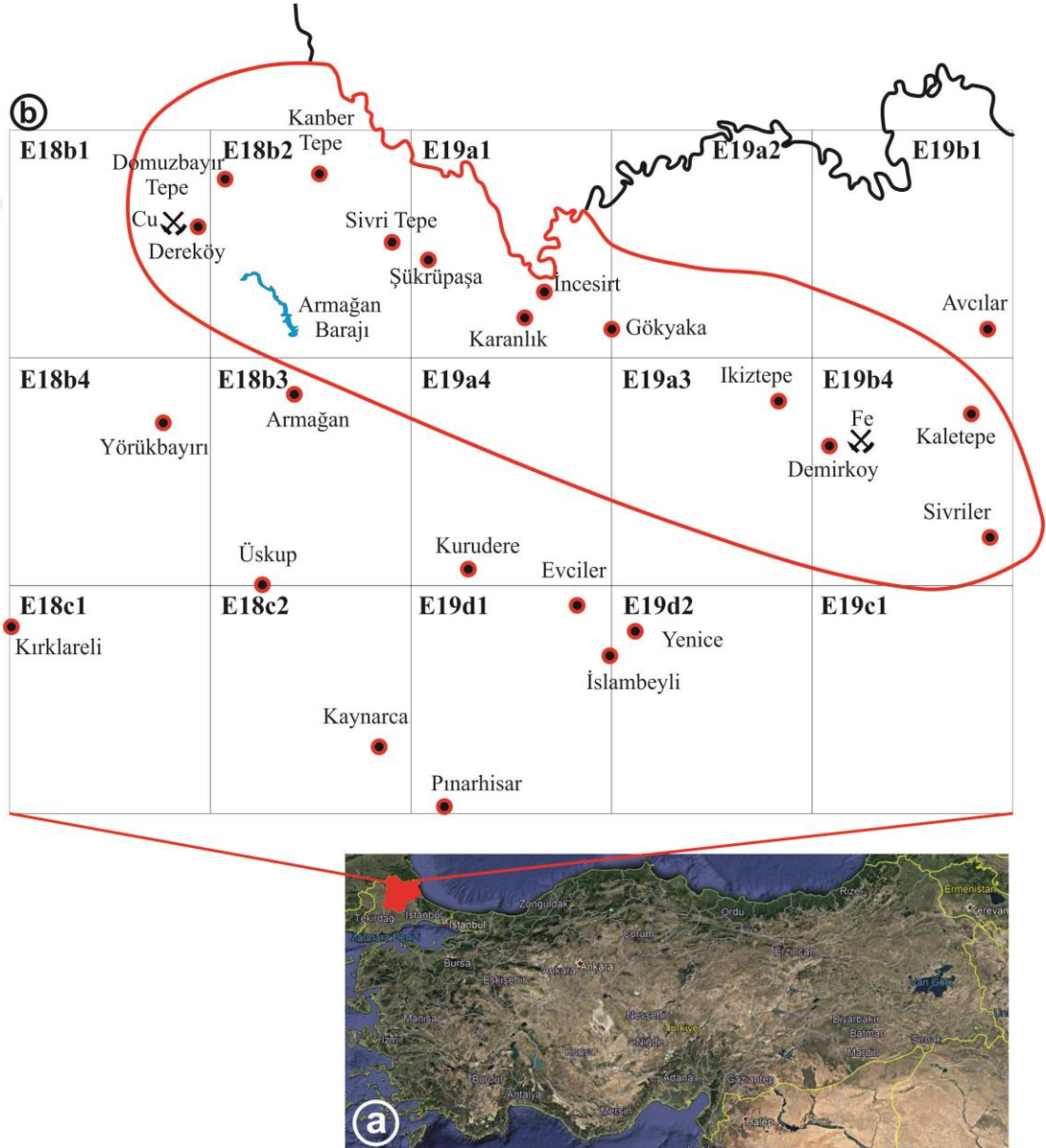
İnceleme alanı Kırklareli ilinin Merkez ve Demirköy ilçelerini ve yakın dolayını kapsayan 1:25.000 ölçekli E18b1, E18b2, E19a1, E19a2, E19a3, E19a4, E19b1, E19b3, E19b4 paftaları içerisinde yer almaktadır (Şekil 2.1). İnceleme alanı içerisinde Merkez ilçesine bağlı Dereköy, Şükrüpaşa, Karadere ve Koruköy köyleri, Demirköy ilçesine bağlı Gökyaka, İncesirt ve Sivrilere Köyleri bulunmaktadır (Şekil 2.1).

İnceleme alanında yer alan yerleşim birimlerine ulaşım kısmen asfalt yollar ve bu yollara bağlı stabilize yollar ile sağlanmaktadır.

2.2.2. Morfoloji

Çalışma alanı, doğudan Karadeniz, kuzeyden Bulgaristan, batıdan Kofçaz, güneyden ise Pınarhisar ve Vize ilçeleri ile sınırlanmıştır. Çalışma alanı büyük ölçüde dağlık ve platoluk bir arazi görünümündedir. İnceleme alanı coğrafyasının % 48'ini dağlar oluşturmaktadır. Bölgenin en önemli yükseltisi ise kuzeybatı-güneydoğu doğrultulu uzanan Yıldız Dağları (Istranca)'dır. Karadeniz'e paralel uzanan bu dağlar, Bulgaristan sınırından başlamakta ve Durusu Gölü'ne kadar alçalarak uzanmaktadır. Kuzeyde Rezve Deresi Bulgaristan ile sınırı oluşturmaktadır.

Çalışma alanındaki önemli yükseltiller; E18b2 paftasındaki Sivri Tepe (667m), Kanber Tepe (667m), Domuzbayır Tepe (662); E19a1 paftasındaki Taştı Tepe (530), Yanginkulesi Tepe (615); E19a3 paftasındaki İkiz Tepe (622m); E19b4 paftasındaki Taşlı Tepe (344m), Değirmen Tepe (465) ‘dir.



Şekil 2.1: Çalışma alanının yer bulduru haritası; a) Çalışma alanının konumu, b) Çalışma alanının kapsadığı pafta numaraları

2.2.3. İklim ve Bitki Örtüsü

Kırklareli merkezinde karasal iklim hakimdir. Yıldız Dağları'nın kuzeye bakan kesimlerinde ise karadeniz iklimi görülür. Buna bağlı olarak kıyıda yazlar serin kışlar ılık, Ergene Havzasında yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve kar yağışlı geçer. Isı farkı seneden seneye değişir. Bazı senelerde kışlar Orta Anadolu'dan daha sıcak geçer. Bazı kışlar Doğu Anadolu'dan da soğuk geçer. Bunun sebebi Orta Avrupa'nın kara iklimi ile Karadeniz, Akdeniz ve Marmara iklimlerinin karışmasıdır. Senelik yağış ortalaması 578 mm'dir (<https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=KIRKLARELI>).

Kırklareli iklimi yörelere göre farklılık göstermektedir. Kırklareli merkezinde karasal iklim hakimdir. Çalışma alanının önemli bir kısmını kapsayan Yıldız Dağları'nın kuzeye bakan kesimlerinde Karadeniz iklimi görülür. Buna bağlı olarak yazlar serin, kışlar ise soğuktur. Denizden uzak iç kesimlerde ise karasal iklim görülmekte olup yazlar sıcak, kışlar soğuk ve zaman zaman kar yağışlı geçmektedir. Demirköy civarında ise sıcak ve ılıman iklim görülmektedir. Demirköy ilçesinde belirgin yağış görülmektedir. En kurak aylarda bile yağış miktarı oldukça fazladır. Köppen-Geiger iklim sınıflandırmasına göre Cfa olarak adlandırılabilir. Demirköy ilinin yıllık ortalama sıcaklığı 12.2 °C 'dır. Yıllık ortalama yağış miktarı: 630 mm dir (<https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=KIRKLARELI>).

Kırklareli topraklarının % 57'si orman ve fundalıklarla, % 35'i ekili ve dikili alanlarla, % 7'si çayır ve meralarla ve % 1'den biraz fazlası tarıma elverişsiz alanlarla kaplıdır. Kırklareli bitki örtüsü ve orman bakımından zengin sayılır. Istranca Dağları ormanlarla kaplıdır. Karadeniz bölgesinde ormanlar koru hâlinindedir. Ormanlarda meşe, dişbudak, karaağaç, gürgen, kızılğaç, söğüt, kavak ve yaprak dökken ağaçlar vardır.

Çalışma alanının önemli bir kısmını kapsayan Demirköy ise büyük bir orman bölgesi içinde yer almaktadır. Buna bağlı olarak Demirköy için orman ürünleri ve tarımsal üretim en önemli gelir kaynaklarıdır. Ormanlık alanlar korunarak yabani orman ürünlerinin toplanması ve pazarlanması konusunda kat edilmesi gereken önemli bir mesafe bulunmaktadır.

2.2.4. Ekonomik Durum

Kırklareli'nin ekonomisi tarıma dayanır. Orman varlığı zengin, dağları ormanlarla kaplı olup, geniş Ergene Ovası ise çok bereketlidir. Faal nüfusun % 70'i tarım, hayvancılık, balıkçılık, ormancılık ve avcılıkla uğraşır. Başlıca tarım ürünleri buğday, yulaf, mısır, fasulye, şekerpancarı, ayçiçeği ve kozadır.

Sebze ve meyvecilik ileri seviyededir. Lahana, pırasa, taze fasulye, soğan, sarmısak, biber ve domates yetiştirilen başlıca sebze ürünleridir. Yetişen meyveler erik, elma, armut, şeftali ve kirazdır. Tarımda sulama, gübreleme, ilaçlama ve modern tarım araçlarını kullanma yaygındır. Kirazı ve çavdarı meşhurdur. Ayçiçeği bol yetişir.

2.2.5. Yerleşim Yerleri

Çalışma alanına en yakın yerleşim yerleri Dereköy antik bakır madeni için Dereköy Bucağı, Çağlayık Köyü ve Karadere Köyüdür. Fatih Dökümhanesi için ise Demirköy ilçesi ve Sivrilere Köyü dür.

2.2.6. Ulaşım

İnceleme alanında Kırklareli-Bulgaristan yolu, Pınarhisar-Demirköy yolu olmak üzere iki ana asfalt yol bulunmaktadır. Köyler arasındaki yolların bir çoğu asfalt olup, stabilize ve yer yer toprak yollar bulunmaktadır. İlçeler arasında her türlü vasıta ile ulaşım sağlanabilmektedir. Köyler arasındaki yollar ise özellikle kış mevsiminde kar sebebi ile ulaşımına kapanabilmektedir.

2.3. BÖLGESEL JEOLJİ

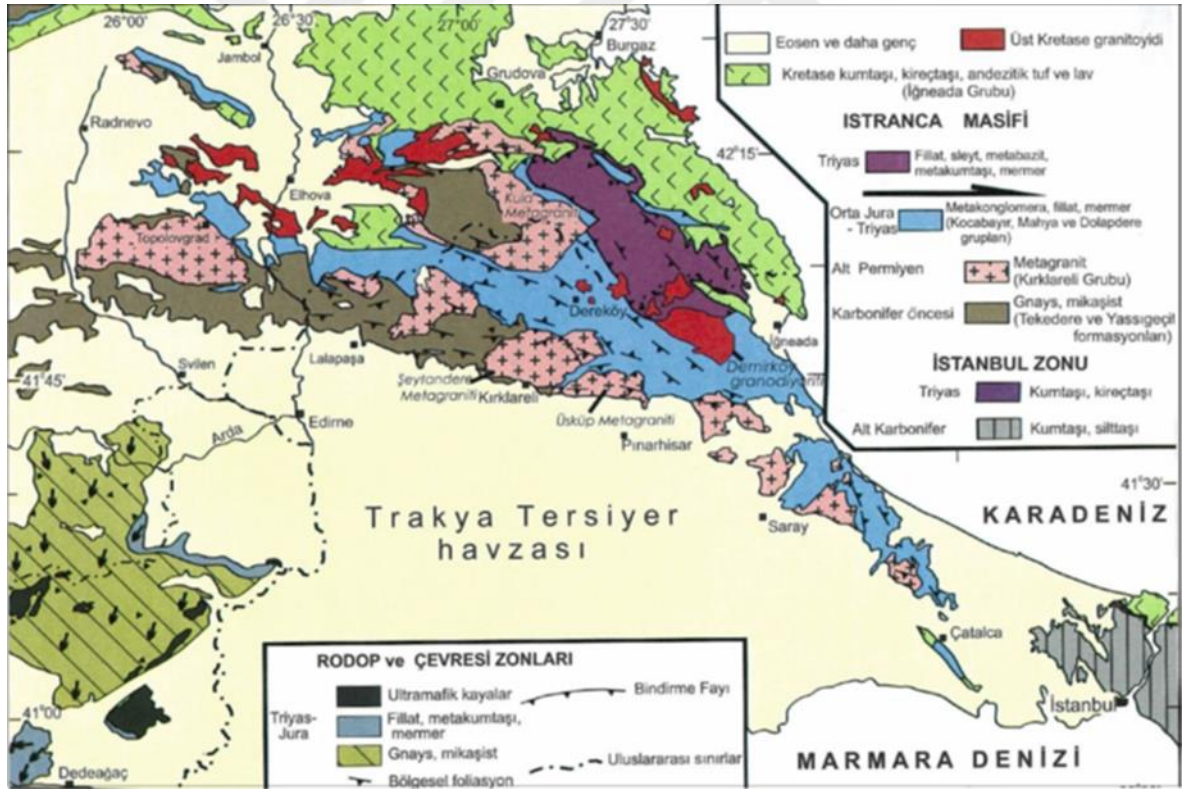
İnceleme alanı Bulgaristan'ın Doğu Rodop ve Sredna Gora yapısal metalojenik zonlarının Türkiye'deki devamı olarak kabul edilen Istranca masifi içinde yer almaktadır (Taner ve Çağatay, 1982; Quadt ve diğ., 2005; Georgiev ve diğ., 2012). Bulgar jeologlarından Boncev (1974), Boyadjiev 1974), Milev ve Bogdanov (1974), Bogdanov ve diğerleri (1974). Istranca

masifi içinde Prekambriyen, Hersinyen yaşlı derin granitler ve yüksek derece metamorfik kayalar ile temsil edilen Kırklareli Kompleksi içinde yer almaktadır. Istranca Masifi, Balkanlar'daki Geç Variskan gnays, migmatit ve granit temeli üzerindeki orta Mesozoyik bir orojenik kuşak olup Rodop masifinin doğudaki devamıdır (Şekil 2.3). Geç Jura-Erken Kretase (Oxfordian-Barremian) döneminde, alt Mesozoyik örtü ve taban, kıtasal çarpışma sebebi ile yeşilşist fasiyesinde bölgesel metamorfizma geçirmiştir (Okay vd., 2001). Istranca masifinin Variskan temeli üzerinde Triyas-Orta Jura yaşlı, metakonglomera ve metakumtaşları ile başlayan ve karbonatlı kayalara geçiş yapan metasedimenter bir istif yer almaktadır (Şekil 2.2). Bu istifin üst kısmında fillat-kalkşist ve mermerler daha baskın olup aradalanmalı olan bu birimler üzerine Üst Triyas-Alt Jura (Bedi vd., 2013) yaşlı dolomitik mermerler gelmektedir (Şekil 2.2). İstifin son seviyesinde ise koyu renkli fillat-sleyt yer almaktadır (Hagdorn ve Göncüoğlu, 2007; Bedi vd., 2012; Bedi vd., 2013). Bu temel ve örtü birimler, Geç Kretase yaşlı bir çok intrüzif kütle tarafından kesilmektedir (Şekil 2.2). Demirköy, Boztaş, Şükrüpaşa, Dereköy bölgelerinde yüzlek veren bu intrüzyonlar Demirköy İntrüzif Kompleksi olarak gruplandırılmıştır (Karacık, 2010).

Çalışma Alanının Genelleştirilmiş Stratigrafik Kesiti					
Yaş	Formasyon	Simge	Litoloji	Açıklamalar	
Neojen	Trakya Formasyonu	Tnt		tutturulmamış çakıl, kum, kil	
Alt Oligosen - Orta/Üst Eosen	Soğucak Formasyonu	Tes		resifal kireçtaşı	
Orta Eosen	Akalan Formasyonu	Tea		olistostromal birimler (kum matriksli, çakıl, blok, moloz akıntısı; alüviyal fan çökelleri)	
Orta Jura	Balaban Formasyonu	Jb		siyah sleyt, fillat	
Alt Jura - Üst Triyas	Kapaklı Formasyonu	Ṛ-Jk		Skarn tipi bakır cevherleşmeleri mermer, dolomitik mermer	
Orta Triyas	Koçaz Formasyonu	Ṛk		mermer kalkışist fillat ardalanması	
Alt Triyas	Terzidere Formasyonu	Ṛt		kuvarşşist killi kuvarşşist	
	Elmacık Formasyonu	Ṛe		metakumtaşı metakonglomera	
Alt Permiyen - Karbonifer	Aydıntepe Ortognaysı	Pa		ortognays	
	Kırklareli Metagraniti	Pk		metagranit	

Şekil 2.2: Istranca bölgesine ait stratigrafik sütun kesit (Akgündüz, 2017 den değiştirilmiştir).

Bu intrüzyonlar Istranca masifi içindeki metamorfik istifi farklı bölgelerde kesmektedir. Özellikle Dereköy – Karadere istikametinde yol boyunca, Dereköy plütununun metamorfik istifi omuzlayarak kaldırdığı ve bir kaç metreden onlarca metreye kadar değişen boyutta anklavlar şeklinde içine aldığı görülmektedir. Bu intrüzif kütlelerin metamorfik seriyi keserken ve anklavar şeklinde içine aldığı bloklardaki kalkışist ve mermerlerin dokanakları boyunca skarn tipi alterasyonlar görülmektedir (Şekil 4.1). Kalkışistler boyunca daha çok kısır skarnlar görülürken mermerler ile olan dokanaklar boyunca özellikle skarn tipi bakır cevherleşmeleri zaman zaman da skarn tipi demir cevherleşmeleri görülmektedir (Ohta, 1988; Nedialkov, 2009). Skarn oluşumunu sağlayan sokulumların skarn sistemleri ile ilişkili olarak porfiri tip Cu-Mo cevherleşmeleri de hem Dereköy hem de İkiztepe (Demirköy) mevkiinde görülmektedir (Ohta, 1988; Nedialkov, 2009).



Şekil 2.3: Istranca Masifi ve çevresinin jeoloji haritası (Okay ve Yurtsever, 2006).

2.4. TRAKYA BÖLGESİ TARİHİ DÖNEM MADENCİLİĞİ

İnsanoğlunun uygarlaşma sürecinde yeme-içme, barınma ve iklim koşullarına karşı ısınma ihtiyaçlarını giderme gayreti, hayatta kalabilmenin temel gereksinimlerini ifade etmektedir. Bu sebepten dolayı ilk insanların sosyal ve ekonomik olarak, ortak hareket etmesine sebep olacak bir düzenin kurulmasına kadar toplayıcılık ve avcılıkla yaşadığı düşünülmektedir (Özdöl, 2011; Çıvgın, 2016). İnsanoğlunun var olduğu günden günümüze kadar olan fiziksel değişimi bugün herkes tarafından kabul edilmektedir. İlerleyen zaman içerisinde insanın bilinçsel gelişimi neticesinde de yaşamı için temel olan şeyleri elde etmede öncelikli olarak doğada hazır bulunan taş, çalı, toprak gibi şeyleri direkt olarak kullandığı ve zamanla bunlardan çeşitli aletler (kıрма, öğütme, kesme, yongalama vd.) geliştirdiği, hayvanları evcilleştirdiği ve bitkileri kullanarak tarımsal faaliyetler yaptığı bilinmektedir (Kartal, 2003).

İnsanoğlunun yaşamsal bir mücadele ile başlayıp günümüze kadar olan süreçte içinden geçtiği serüveni anlayabilmek için bu amaçla yapılacak olan kazı çalışmalarında elde edilen kalıntıları, bulguları değerlendirmek ve anlamlandırmak gerekmektedir. Ancak göz ardı edilmemesi gereken bir konu ise yerküre üzerindeki su seviyesi değişimidir. Çünkü son buzul çağından (Pleistosen-2,6 My ile 11700 yıl) bu yana küresel iklim değişiklikleri ile karalar üzerindeki su seviyesi her geçen gün artmaya devam etmektedir (Aksay ve diğ., 2005; Akın, 2006;). Bu durum, uygarlık tarihinin aydınlatılmasına ışık tutacak tarih öncesi bazı kalıntıların deniz seviyesi altında olduğuna işaret etmektedir. Anlamlandırılan bulgu ve kalıntıların daha sonra mekansal olarak birbiri ile ilişkilendirilmesi ile uygarlık tarihinin genel anlamda nerede başladığı ya da farklı bölgelerde ortaya çıkan yaşam biçimlerinin hangi coğrafik yolları kullanarak diğer toplumlara bilgi ve teknoloji aktarıldığı ortaya konulmaktadır.

Günümüze kadar yapılmış olan çalışmalar ile insanoğlu tarafından yapılan bazı keşif (ateş vb.), teknolojik gelişmeler (metallerin işlenmesi, sanayi devrimi vb.), icatlar (yazı) ve toplumsal siyasi olaylar (Kavimler göçü, İstanbul'un fethi vb.) referans alınarak bir arkeolojik zaman cetveli hazırlanmaya devam edilmektedir. Ancak zaman dilimlerinin belirlenmesine konu olan buluntuların değerlendirilmesinde, bu buluntuların ilgili topluluk tarafından icat edildikleri düşünülmektedir hareket edilir. Örnek vermek gerekirse bir alaşım olan Bronz'un icat edilmesi Bronz Çağı'na isim vermiştir. Ancak bronzu keşfeden toplumların bronzdan yapılan aletleri farklı toplumlara aktarmaları o toplumların da bilgi ve teknoloji olarak Bronz çağında oldukları anlamına gelmemektedir. Bu sebeple, zaman içinde farklı toplumlar farklı buluşlarla ilerleme

kaydetmişler ve bu buluşlar toplumlar arasındaki etkileşimleri arttırarak gelişmeleri daha fazla ilerletmiştir. Bu ilerlemeler neticesinde, insanın güneş sistemindeki farklı gezegenlere ulaşması sağlanmıştır.

Tarih öncesi ilk çağlar sırasıyla Paleolitik Çağ (M.Ö. 1,2 M.A. - 200.000), Mezolitik Çağ (M.Ö. 20.000 – 10.000) ve Neolitik Çağ (M.Ö. 10.000 – 5.500) olarak ifade edilmektedir. Mezolitik çağ ile birlikte insan modernleşmeye başlamıştır. Bu çağda daha çok taştan yapılan aletler kullanılmıştır ve besin biriktirilmeye başlanmıştır. Neolitik Çağ'ın başlamasıyla besin üretimine ve yerleşik yaşama geçiş başlamıştır. Neolitik dönemden sonra ise besin üretimine dayalı yerleşik yaşam şekli gelişimini tamamlamıştır. (Özdoğan, 2012).

Neolitik çağda tarım başlamış ve besin üretimi ortaya çıkmasına rağmen çömlek kapların henüz yapılmadığı ve bunların yerine bitki ve ağaçlardan elde edilen odunsu saplardan sepet, tahta ya da taşlardan yapılan kapların kullanıldığı ilk evre çömleksiz neolitik dönemdir (<http://www.anadolumedeniyetlerimuzesi.gov.tr/TR-77779/neolitik-yeni--cilali-tas-cag.html>). Neolitik Çağ'ın başlangıcının, insanlık tarihinin en önemli kırılma noktası olduğu düşünülmektedir (Özdoğan, 2012).

Doğal bakır hammadde olarak M.Ö. 9. binlerin başında keşfedilmiştir. Ancak insanoğlu, ısıl işlem yapmadan şekillendirerek kullandığı nabit bakırın, bünyesindeki safsızlıklardan dolayı kırılgan bir yapıya sahip olduğunu ve zamanla kırılıp koptuğunu tecrübe etmiştir. Nabit bakırı ısıttığında ise hem safsızlıkların ortadan kalktığını hem de malzemenin belirli bir plastisite kazanarak daha kolay şekil aldığını keşfetmiştir. Bu durum aynı zamanda piroteknolojinin (ısıl işlem) çanak çömlektan önce metalurjide kullanıldığını da ortaya koymaktadır (Yalçın ve Pernicka, 1999; Yalçın, 2016).

İnsanın uygarlaşma serüveninde metal işçiliğinin bir dizi sosyal, siyasi ve ekonomik ihtiyaçlar sonucu doğmuş olabileceği düşünülmektedir.

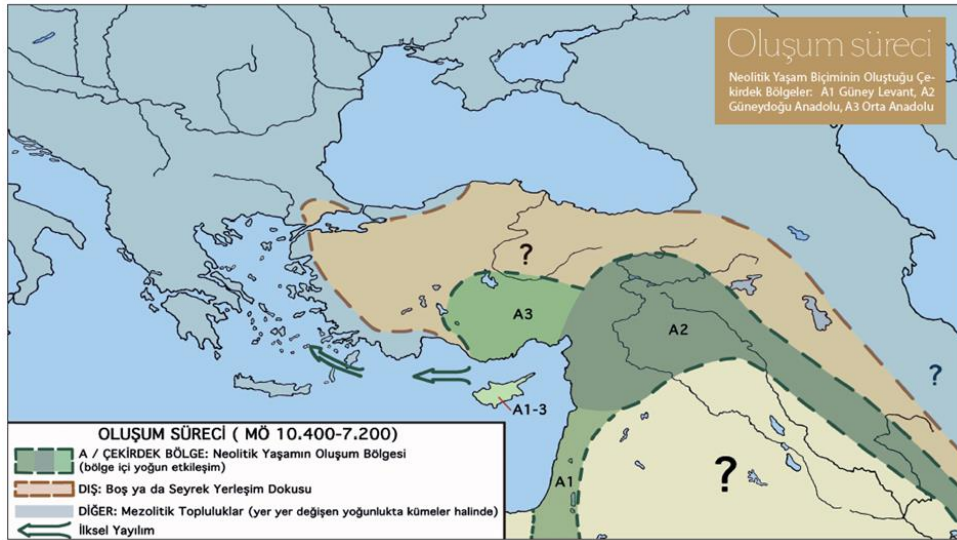
Doğal bakır bu dönemde ısıl işlem ile işlenerek boncuk, olta, iğne gibi küçük objeler yapılmış ve deniz kabuğu gibi deniz ürünlerinin üzerine kakılmıştır. Bu işlemler daha o dönemlerden beri insanoğlunun deniz ürünleri ile ilgilendiğini göstermektedir. Yukarı Mezopotamya ve Orta Anadolu'nun güneyindeki yaşam alanlarının ortaya çıkarılması (Neolitik'in iki çekirdek bölgesi), olasılıkla büyük insan gruplarının, Neolitik dönemin henüz başlamadığı diğer bölgelere göçü de buradan başlamış olmalıdır (Şekil 2.4; 2.5) (Hauptman ve diğ., 2007).

Çünkü, madenciliğin ve işlenmiş metal ürünlerin en eski örnekleri Anadolu'da karşımıza çıkmaktadır. Bu durum ise bilim insanlarının Anadolu'yu madenciliğin merkezi olarak görmesini sağlamıştır (Yalçın, 2016).

Anadolu madenciliğinin tarihine kronolojik olarak baktığımızda nabit bakırın çeşitli yöntemlerle işlenmesinden sonra ekstraktif metalurjinin başlaması M.Ö. 5. bin yıl sonrasına denk gelmektedir. Bu dönemde metalurjiye hakim olmaya başlayan ustalar potalarda küçük bakır küreciklerini kazandıktan sonra tekrar eritip safsızlaştırarak açık kalıplara dökerek ve sonra dövme ve sürtme yöntemi ile aşındırarak şekillendirmişlerdir. İnsanın ham cevherden bakır elde etmeyi öğrenmesiyle (ekstraktif metalurji) bakır balta, keski gibi aletlerin yapımında da kullanılmaya başlanmıştır (Yalçın, 2016).

M.Ö. 3. binyılın başlarından itibaren ise ustalar bakır ile beraber arsenik ve antimon içeren endüstriyel anlamda üretime geçmişlerdir. Buna bağlı olarak üretimler yaşam alanlarının dışına taşınmıştır (Strahm, 1994; Yalçın, 2000a, Yalçın, 2016). Yaşam alanlarındaki arkeolojik buluntular arasında cevher, ergitme potası veya ergitme fırını yer almamaktadır (Yalçın, 2016).

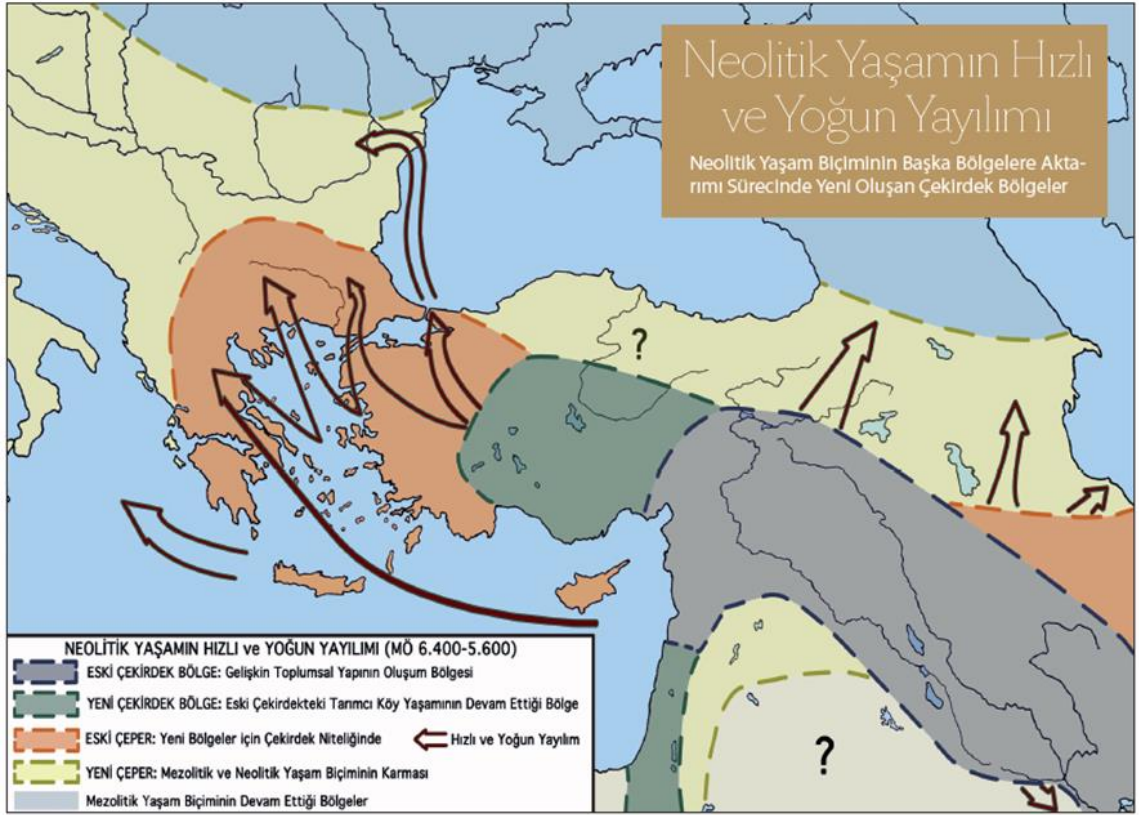
3. binyılın ilk yarısında demirin de ergitilmeye başlanması ile uygarlığın ilerlemesinde önemli bir adım atılmıştır (Yalçın, 2016).



Şekil 2.4: Neolitik yaşam biçiminin olduğu çekirdek bölgeler (Özdoğan, 2016).

Çanak çömleksiz Neolitik dönemde (PPN A-B) karakteristik sosyal farklılıklar ortaya çıkmaya başlayarak bölgeler arası ilişkiler gelişmeye başlamıştır. Neolitik olarak tanımlanan ve

Güneydoğu Anadolu’da gelişmeye başlayan çiftçilik 8. bin yılın sonlarına doğru bölgeye yayılmış ve Marmara bölgesine ulaşması M.Ö. 6600 yıllarını bulmuştur. Marmara bölgesi göç, istila, mal veya teknoloji transferi gibi önemli etkileşimlerin yaşandığı bir konumdadır. Çünkü Ege, Balkanlar ve Karadeniz gibi farklı çevresel ve kültürel özelliklere sahip bölgelerin buluşma noktası niteliğindedir (Özdoğan, 2018, Siddiq, 2016), eski evcil hayvanlardan alınan DNA örneklerinin de Anadolu’dan Avrupa’ya doğru yönelen kültürel etkileşimi ve çiftçiliğin bu bölgeye yayılımını doğruladığını ileri sürmektedir (Haak ve diğ. 2010; Larson ve diğ. 2007; Fernandez ve diğ. 2006; Beja-Pereira ve diğ. 2006; Götherström ve diğ. 2005; Brudford ve diğ. 2003). Marmara bölgesine iki ayrı koldan gelen Neolitik çiftçilerin Avrupaya giden kollarının o dönemde nüfusu yoğun olmayan Trakya bölgesine ulaşarak buradan Tuna Havzasına kadar ilerlemesi ve bu bölgelerde Ulucak, Hoca Çeşme, Aşağı Pınar, Aktopraklık ve daha pek çok yerleşim yerleri kurmaları, Batı Anadolu'daki Neolitik çiftçilerin Güneydoğu Avrupa'ya büyük bir göç ve kültürel dönüşüm dalgası olduğunu göstermektedir (Şekil 2.5) (Siddiq, 2016; Özdoğan, 2018).



Şekil 2.5: Neolitik yaşam biçiminin başka bölgelere aktarımı sürecinde yeni oluşan çekirdek bölgeler (Özdoğan, 2016).

Bütün bu tarihsel süreç Marmara bölgesinin Anadolu ve Balkanlar arasında bilimsel, teknolojik, kültürel ve geleneksel olarak bir köprü oluşturduğuna ve uygarlaşma ile elde edilen kazanımların Trakya üzerinden Avrupa'ya aktarıldığına işaret etmektedir. Özellikle yaşam biçimlerinin (yerleşik hayata geçiş, tarımın başlaması vb.) diğer bölgelere aktarılması büyük olasılıkla insan göçleriyle olmuş olmalıdır. Ancak çeşitli teknolojilerin aktarılması için bir göç dalgasının olması şart değildir. Madenin ergitilmesi ve metalin işlenmesi konusunda ustalaşan kişilerin bu bölgelere ziyareti ile teknoloji ve bilginin aktarılabilmesi gözardı edilmemelidir. Bu bağlamda Trakya bölgesi, tarih boyunca hem madenciliğin hem de diğer kültürel ve teknolojik bilginin Anadolu' dan Avrupa'ya aktarılmasında karayolu olarak önemli bir koridor görevi üstlenmiştir.

2.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Taner (1981), Şükrüpaşa köyü ve dolayında yapmış olduğu jeolojik çalışmalarda sokulum kayaçlarının, örtü kayaçları kontakt metamorfizmaya uğratmış olduğunu tespit etmiş ve yine belirli alanlarda skarn oluşumları ile hornfels oluşumları olduğunu belirtmiştir. Sokulum yapan kayaların bileşimsel olarak genellikle granodiyorit porfir şeklinde yer yer de monzonit, monzodiyoritik olarak ve aplit şeklinde bulunduğunu ileri sürmüştür. Sokulum kayaları ile kontakt yapılan zonlarda çeşitli skarn mineralleri olduğunu ileri sürmüş ve zayıf cevherleşmeler keşfetmiştir. Bu cevherleşmelerin ise sokulum kayaları içerisinde ağsal ve saçınım şeklinde geliştiğini ve sırası ile az pirit, çok az kalkopirit, eser miktarda kalkopirit ve eser miktarda molibdenit, şelit minerallerinden oluştuğunu ileri sürmüştür.

Taner ve Çağatay (1983), Istranca masifi içinde çok sayıda maden yatak ve cevherleşmeleri incelemişlerdir. Bu yataklardan bir çoğunun sedimanter örtü kayaçlara sokulum yapan plütonik kütlelerin dokanağındaki skarn tipi cevherleşmeler olduğunu tespit etmişlerdir.

Bu skarn zonlarının kontaktlarında ve yakın kesimlerindeki granitoyitik kütleler içerisinde ağsal ve saçınımlı olarak gelişmiş pirit, kalkopirit ve eser miktarda molibdenit, şelit saptamışlardır. Bu granitoidleri kesen hidrotermal kuvars damarlarında ise eser oranda molibdenit tespit etmişlerdir. Ekonomik olarak daha fazla önem arzeden skarn zonlarındaki cevherleşmelerde cevher mineralleri olarak manyetit, kalkopirit, bornit, fahlerz, pirit, pirotin gözlemişlerdir. Bu minerallerin yapı ve dokularını ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Bu

cevherleşmelerden İkiztepeler cevherleşmesinin en önemli cevherleşme olduğunu ve Cu, Mo ve W için ekonomik olarak işletildiğini belirtmişlerdir.

Doğan (1987), Dereköy ve dolayında yaptığı incelemelerde bol kuvarslı tonalitlerin porfiri tip cevherleşmeler için ana kaynak kaya olduğunu ileri sürmüştür. Bunun yanı sıra gabbro, granit, granodiyorit gibi sokulum kayalarının ise kuzeyde skarn tipi oluşumlara sebep olduğunu tespit etmiştir. Skarn minerallerini ise daha çok kalkıştılar içinde tespit etmiş ancak kalınlıklarının bir kaç santimden ileri gitmediğini ileri sürmüştür.

Ohta ve diğ. (1988), Yapmış oldukları jeolojik çalışmalar ile Dereköy'deki granitoidleri üç gruba ayırmışlar ve hepsinin de manyetit serisi I tipi granitoidlere özgü kimyasal bileşimlere sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu granitoidlerle ilişkili olarak gelişmiş olan İkiztepe ve Şükrüpaşa daki Cu-Mo-W cevherleşmelerinin de yakından ilişkili olarak oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Dereköy'de magmatizmanın daha genç yaş sınırını verdiğini ve bu alanda Tersiyer bir magmatizma olmadığını ileri sürmüşlerdir.

Dereköy'de, tonalit porfirinin ana intruzyonları içinde potasik alterasyonlar tespit etmişler ve büyük bir kısmı üzerinde fillik alterasyonlar gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Propilitik alterasyonun ise fillik alterasyon zonunun dışında ve kısmen potasik alterasyonla örtüştüğünü ve doğu ve batıdaki iki cevher kütlelerinin ise fillik zon içinde olduğunu ifade etmişlerdir.

Üşümezsoy (1990), Istranca masifinde yapmış olduğu jeolojik incelemeler neticesinde Kırklareli kompleksinin Istranca Metamorfik Kuşağı üzerine kuzeydoğuya doğru bindirdiğini tespit etmiştir. Ayrıca ıstranca batolitinin metamorfik kuşak içinde KB-GD gidişli olarak yerleştiğini tespit etmiştir. Bölgedeki paleojeolojik verileri de kullanarak Karadeniz in açılma mekanizmasını Afrikanın Avrupaya göre hareketini ve Istrancada gelişen orojenik olayların rift volkanizması ile ilişkili olarak masif sülfid yatakların bu süreçte geliştiğini belirtmiştir.

Parlak ve Şafak (1995), Kırklareli ilinin kuzeydoğusunda bulunan Şükrüpaşa Bakır-Molibden Yatağında yapmış olduğu jeolojik incelemeler neticesinde Üst Kretase yaşlı sokulum kayalarının Jura yaşlı birimlerle olan kontaktlarında geliştiğini belirtmiş ve D-B ve KB-GD doğrultusundaki bu cevherleşmeleri sahadaki yerleşmelerine göre iki tipe ayırmıştır. Bunlardan birincisi; granodiyorit porfirler içerisindeki kırık ve çatlaklarda, makaslama zonlarında görülen saçınımlı pirit, kalkopirit, molibdenit oluşumlarıdır. Diğer ise; ikincil sokulumlar sırasında,

ikincil sokulumlar ile gelişen skarn tipi cevherleşmelerdir. Bu sokulumların, skarn oluşumundan sonra da gelişerek skarnları kesitğini ileri sürmüştür.

Öngen (2000), Dereköy ve dolayındaki granitoid sokulumları ve ilişkili olarak gelişen skarn tipi cevherleşmeleri incelemiş ve bu cevherleşmelerden demir cevherleşmeleri ile magnezyen skarn ilişkisini ortaya koymuştur. Dereköy plütununun genelde monzonit-granodiyorit bileşimli olduğunu, kentallenit gibi nadir görülen minerallerin skarn zonlarında yer aldığını belirtmiştir. Bu magmatik metasomatik faaliyetlerin 800 °C ye varan sıcaklıklarda Domuzbayır kantağında fassait ve periklas gibi çok az magnezyumlu yüksek sıcaklık minerallerinin oluştuğunu tespit etmiştir.

Wagner ve Öztunalı (2000), Demirköy batısındaki İkiztepe mevkiinde granodiyoritler ile mermerlerin dokanağında gelişmiş pirit, kalkopirit, şeelit, molibdenit, limonit, malakit minerallerinin görüldüğü bir bakır yatağı tespit etmişlerdir. Aynı zamanda bu bölgede çok sayıda madencilik ve ergitme izlerine rastladıklarını belirtmişlerdir. Eski madencilik çalışmalarının kalıntılarının Osmanlı döneminden kalma açık maden ocakları arasında yaygın olduğunu belirtmişlerdir. Odun kömürlerinden yaptıkları ¹⁴C yaş tayinine göre M.S. 240-410 yılları arasına tarihlemişlerdir. Bu tarihlerin Roma dönemine işaret ettiğini belirtmişler ve bölgede büyük bakır cürufu yığınları olduğunu ifade etmişlerdir.

Dereköy köyünün bir kaç km kuzey doğusunda çok sayıda eski maden ve izabe işlemlerinin yapıldığı eski bir bakır üretim bölgesi bulmuşlardır. Buradaki cevherin granodiyorit içerisinde porfiri tip bakır cevherleşmesi ve diyorit ile mermerlerin dokanağındaki skarn tip cevherleşmeler olduğunu ileri sürmüşlerdir. Cevher minerali olarak pirit, kalkopirit, limonit, malakit minerallerinin gözlendiğini belirtmişlerdir. Büyük miktarda cüruf yığınları tespit etmişler ve odun kömürlerinden yaptıkları ¹⁴C analiz sonuçlarına göre Çatak Tepedeki antik madeni M.S. 210-280 yıllarına tarihlemişlerdir.

Sunal ve diğ. (2006), Istranca masifinde görülen metamorfik temelin Bulgaristan'da devam ettiğini ve Pontidler ve Avrupa arasında bağlantı oluşturduğunu belirtmiştir. Metamorfik temelin önemli bir kısmını oluşturan ortognays türlerini sınıflandırmış ve haritalamıştır. Bu ortognaysların modal bileşimlerinin Kuvars diyorite karşılık geldiğini tespit etmişlerdir. Ortognayslarda zirkon yaşlandırması yaparak Karbonifer içerisinde 312 ± 2 ile 315 ± 5 My olarak dar bir zaman aralığı tespit etmişlerdir.

Danışman ve diğ. (2007), 2002 yılında başlatılan Demirköy endüstri arkeolojisi projesi kapsamında Büyük Dökümhane ve bunun 250 m kadar batısında bulunan küçük işlikte çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar kapsamında dökümhaneyi Osmanlı Geç dönemine tarihlemişlerdir. Dökümhanede demir üretiminin nasıl ve ne koşullarda gerçekleştiğini ve işlikte ne tür aktivitelerin yer aldığını belirlemeye yönelik olmak üzere üretim teknolojisinin sosyo-ekonomik boyutlarını incelemişlerdir.

Karacık ve Tüysüz (2010), Demirköy plütoununda jeolojik araştırmalar yapmış ve bu plütounun kendi içinde zonlu bir yapıya sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu zonlu yapı içinde gabro, diyorit ve kuvars diyoritlerin plütounun güney batsısında görüldüğünü ortaya koymuşlardır ve jeokimyasal olarak Demirköy plütoununun kalk-alkalin, metalümineli ve orta-K özellikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Ulusoy (2012), Demirköy intrüzif kütlelerinde incelemeler yapmış, bileşimsel olarak granit, granodiyorit, monzodiyorit, diyorit ve gabro bileşenli olduğunu ortaya koymuştur. Bu plütounik kütlelerin metakarbonat ve metakırıntılılarla keskin dokanıklı olduğunu ve burada cereyan eden kimyasal reaksiyonlar sonucunda, andaluzit fillit, andaluzit grafit şist, granat, diyopsit, kuvars şist ve granat içeren karbonatlı kayalardan oluşan bir kontakt zon olduğunu tespit etmiştir. Bu kontakt zonlarda skarn gelişimlerini tespit etmiş ve yer yer bu zonları ayırtlamıştır.

Bedi ve diğ. (2013), Yaptığı jeolojik incelemelerde Istranca masifinde farklı fraksiyonlarla gelişmiş metamorfizma, yaş ve litolojik özelliklerde, bindirmeli olarak gelişmiş naplar tespit etmişler ve bu napları tektonostrafik olarak sıralamışlardır. Bu birimlerin yeşilşist, amfibolit-yeşilşist metamorfizması özellikleri taşıdıklarını tespit etmişlerdir.

Istranca masifindeki kayalarda farklı metamorfizmalar tespit etmişler ve bu kristalen masifin Jura dan önce bir araya gelen, Variskan ve Kimmeriyen metamorfizmalarından ve deformasyonlarından etkilenmiş olduğunu ve Kampaniyen sonrası dönemde yatay hareketlerin gözlenmiş olduğunu belirtmişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SAHA ÇALIŞMALARI

Arazi çalışmaları sırasında, Istranca Masifi'n deki özellikle plütonik sokulumlar ve bu sokulumların karbonatlı kayaçlarla dokanaklarında gelişen skarn oluşumları incelenmiştir. Yüzeysel ayrışmaya uğrayan plütonik kayaçların hem taze kısımları hem de serbestleşerek derelerde zenginleşmesi ile oluşan magnetit kumları örneklenmiştir. Ayrıca karbonatlı kayaçlarla olan dokanaklarında gelişen skarn zonları örneklenmiştir.

Antik dönemde işletilmiş olan madenlere ait antik işletme çukurları tespit edilmiş ve harita üzerine aktarılmıştır. Antik işletmeler sonucu elde edilen cüruf öbeklerinin çalışma alanındaki yayılımları hesaplanarak harita üzerine işlenmiştir.

Fotoğraflanan bu birimler ve cüruflar sistematik olarak (Jeokimya, petrografik incekesit, cevher petrografisi ve diğ.) örneklenerek harita üzerine aktarılmıştır. Aynı zamanda yapılan bu metalojenik gözlemler taslak kesitlerle özetlenmiştir. Taslak kesitler üzerinde cevher, cüruf ve skarn oluşumları detaylı olarak işlenmiştir.

Özellikle birimlerin içerdiği metamorfik (foliasyon) ve yapısal unsurlar (faylar, kırık ve çatlaklar, kıvrımlar, disordanslar), dokanak ilişkileri ve konumları incelenerek Istranca masifini etkileyen tektonik kuvvetler neticesinde oluşan faylanmaların cevher ve skarn oluşumunu nasıl etkilediği gözlemlenmiş ve fotoğraflanmıştır.

Çalışmalar sırasında jeolog çekici, lup, gps, jeolog pusulası ve MTA ya ait jeoloji haritaları kullanılmıştır.

3.2. MİNERALojİK VE PETROGRAfİK ÇALIŞMALAR

Arazi çalışmalarından Istranca Masifindeki sokulum ve sedimanter kayaç dokanaklarından ve yan kayalarından alınan örnekler, türlerine ve konumlarına göre ayrıldıktan sonra petrografik ve mineralojik incelemeler yapılması için ince kesitler yapılmıştır. İnce kesitler Denizli Pamukkale Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İnce Kesit Hazırlama Laboratuvarında yapılmıştır. Daha sonra bu ince kesitler İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik

Fakóltesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları - Jeokimya Anabilim Dalı'nda polarizan mikroskopla incelenmiş ve yapısal, dokusal ve mineralojik amaçlı fotoğraflar çekilmiştir.

3.3. CEVHER MİKROSKOBİSİ ÇALIŞMALARI

Istranca masifindeki skarn oluşumları ve bu oluşumlara bağlı olarak gelişmiş cevherlerden alınan ve aynı zamanda bölgede antik madencilige ait curufların parlak kesitleri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakóltesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları - Jeokimya Anabilim Dalı'nda yapılmıştır. Yapılan cevher mikroskopisi çalışmaları ile mineral parajenez ve süksesyon ortaya konulmaya çalışılmış ve yapısal, dokusal tanımlama amaçlı fotoğraflar alınmıştır.

3.4. X-RAY DİFRAKTOMETRE ÇALIŞMALARI

Numunelerin mineralojik analiz raporu için kayacın genelini temsil edecek şekilde örnekler seçilmiş, seçilen örnekler yıkanıp 50 °C sıcaklıkta birkaç saat kurutulduktan sonra öğütölerek analize hazırlanmıştır. Öğütölün numunelerin XRD analizleri; İ.Ü.Cerrahpaşa, Mühendislik Fakóltesi, Mineraloji-Petrografi Anabilim Dalı laboratuvarındaki GNR APD Pro-2000 marka cihazda Cu K α radyasyonu, Ni filtre, 40 kV gerilim, 30 mA akım, 2 θ =1°/dk gonyometre hızı, 1 cm/dk duyarlılıklarında yapılmıştır. Ölçüm 5° – 55° arasında alınmıştır ve alınan XRD kayıtları Philips Xpert Highscore yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM-EDX) ÇALIŞMALARI

Taramalı Elektron Mikroskobu - Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) analizleri, Carl Zeiss EVO LS-10 SEM cihazı (Yazılım: Carl Zeiss Smart SEM V05.04.00) ve bağlı bir enerji dağıtıcı X-Ray kullanılarak, İstanbul Büyükşehir Belediyesi / Konservasyon ve Restorasyon Laboratuvarı'nda (EDX) spektrometre (Bruker Quantax 200, Yazılım: Esprit 1.8) ile yapılmıştır. Harici standart olarak 10 analiz başına NIST SRM610 kullanılmıştır. Ana

elementler için tekrarlanabilirlik, tekrarlanan nokta analizine dayalı olarak belirtilen değerlerin $\pm\%$ 1'i kadardır.

3.6. ^{14}C YAŞ TAYİNİ ÇALIŞMALARI

Karbonlu buluntularda eser miktarda yer alan radyoaktif ^{14}C (radyoaktif) izotopunun radyoaktivitesi ölçülerek tarihlendirme yapılabilir. ^{14}C (radyoaktif) izotopu ile tarihlendirme ilk defa W. F. Libby (1908- 1980) yönetiminde çalışan bir grup bilim insanı tarafından bulunmuştur. Libby yönetimindeki bilim insanları, geliştirdikleri farklı yöntemlerle belirlenmiş olan Mısır medeniyeti buluntuları ile teyit etmişlerdir ve görünmeyen belirsizlik sınırları dahilinde diğer yöntemlerle de uyuştuğunu görmüşlerdir (Özbakan, 2003).

Doğada bulunan karbon elementinin radyoaktif izotopu ^{14}C , uzaydan gelen ışınların azot gazını karbona dönüştürmesi sonucu oluşur. Daha sonra oksijenle reaksiyona giren karbon CO_2 gazına dönüşür. Oluşan CO_2 nin büyük bir kısmı karbonatlı çözeltilerle okyanus, deniz ve göl ortamlarına geçerek burada yaşayan canlıların bünyesine katılır. Bir kısmı ise fotosentez olayları ile karalardaki canlıların bünyesine geçer. Bu sayede tüm canlılar, yaşamları boyunca bünyelerine ^{14}C olarak belirli bir ^{14}C yoğunluğuna sahip hale gelirler. Bu süreç bir aşamadan sonra dengeye ulaşır ve canlılar ile atmosferdeki ^{14}C yoğunluğu sabitlenmiş olur. Ancak canlılar öldükten sonra bünyesindeki ^{14}C , ^{14}N zamanla azalır. İşte bu sayede Arkeolojik bir kazıda elde edilen karbon içerikli bir buluntunun günümüzdeki ^{14}C içeriği ölçülerek (^{14}C izotopunun yarılanma süresi 5730 yıl) ne kadar zaman önce öldüğü saptanmış olur (Özbakan, 2003).

Tabiatta üç farklı (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C) karbon izotopu bulunmaktadır. Fotosentez işlemleri sırasında $^{12}\text{CO}_2$ nin $^{14}\text{CO}_2$ ye göre öncelikli olduğu bilinmektedir. Karbon izotoplarının fotosentez sırasında farklı bitkilerde farklı gelişmesi sebebi ile izotop ayrışması da farklı olur. ^{13}C izotopu da farklı bir izotop ayrışmasına sahiptir. Ancak $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı zamanla değişmeden kalır. Dolayısı ile yaş hesaplamasında bir sapma ortaya çıkacağı için bu sapmanın düzeltilmesinde $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı kullanılır (Özbakan, 2003).

Hızlandırılmış Kütle Spektroskopisi (AMS) radyokarbon yaş tayini yapımında ilk önce, iyonlar çok yüksek kinetik enerjilerde hızlandırılırlar ardından ise kütle analiziyle karbon-14 ayrıştırılır. AMS ile radyokarbon yaş tayininde metal bir katalist yardımıyla, azot-14 gibi

elementler kullanılarak numuneler katı grafit forma dönüştürülür. Grafit metal disklerin içine basıldıktan sonra hızlandırıcıya yerleştirilir. Negative iyonlanmış karbon atomlarının oluşması için sezyum tabancalarından gönderilen iyonlar metal disklerin olduğu çeneye gelir. Sensörlü tespit bölümü ve injeksiyon mıknaatısından geçen karbon atomları tandem tabancaya girerler. İşte bu sırada kararlı olmayan negatif yüklü atomlar ayrıştırılmış olur ve hızlandırıcıya giremezler.

Elektronlarını kaybedecekleri bir bölümden geçen karbon atomları üçlü pozitif yüklü atomlar şeklinde gruplanırlar ve tüm moleküller ayrıışmış olur. Ayrışma, pozitif yüklü atomların durmaları gereken yerden çok uzakta durmaları ile tamamlanır. Karbon atomları ağırlıklarına göre farklı bir saçılma gösterecekleri için farklı karbon izotoplarının sayıları tespit edilmiş olur ve birbirine oranları da hesaplanır (<https://www.radiocarbon.com/turkce/hizlandirilmis-kutle-spektroskopisi.htm>).

3.7. JEOKİMYA ÇALIŞMALARI

Kimyasal analizler Kanada ACME laboratuvarında yapılmıştır. Tüm kayaç ana element oksit analizleri analizleri ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) yöntemi kullanılarak iz ve nadir toprak elementlerinin analizleri ise ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Çözelti olarak LiBO₂ kullanılmıştır. Ayrıca örneklerin analizi yapılırken 1 adet uluslararası jeolojik standart kullanılmıştır.

3.8. BÜRO ÇALIŞMALARI

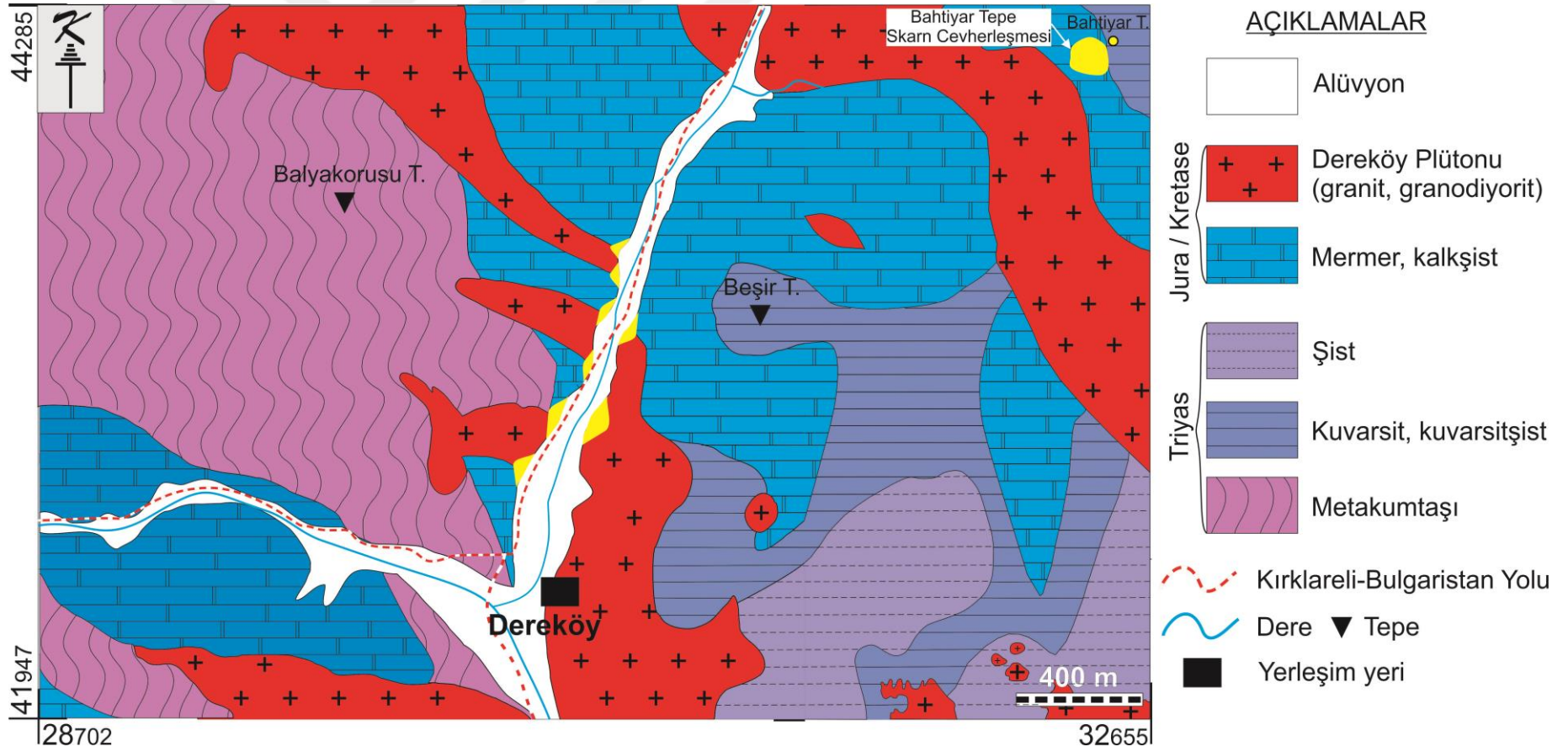
Araziye çıkılmadan önce literatür taraması yapılarak inceleme alanı ile ilgili şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelenmiştir. Arazi çalışmaları sırasında haritalara işlenen birim sınırları ve antik işletme alanı sınırları ile diğer gözlemler Corel Draw programı kullanılarak taslak ve jeoloji haritalarına aktarılmıştır. Jeokimya verilerinin değerlendirilmesi için Microsoft Excel ve GCD Kit programları kullanılmıştır. Arazi çalışmaları ve laboratuvar çalışmaları sonucu elde edilen veriler Microsoft Word programı ile yazılarak tez yazımı tamamlanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. DEREKÖY ANTİK BAKIR MADENİ

4.1.1. İnceleme Alanının Jeolojisi

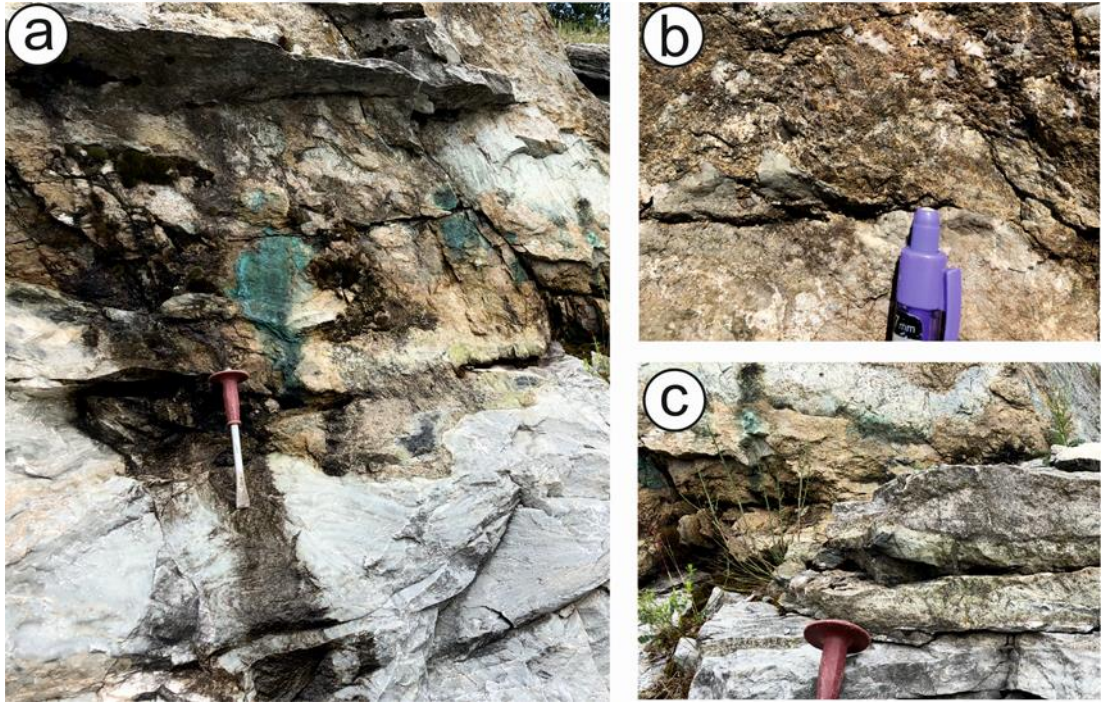
Dereköy antik bakır madeni Dereköy bucağının 2,5 km KD'sunda yer alır. İnceleme alanında, Istranca Masifi' nin yeşilşist fasiyesindeki metasedimenter istifine ait Orta Triyas yaşlı fillit-mermer-kalkşist istifi (Kofçaz formasyonu) ve Üst Triyas-Alt Jura yaşlı dolomitik mermerleri (Kapaklı formasyonu) ve bunları kesen Dereköy Plütunu gözlenir. Granitik karakterli Dereköy Plütunu'nun karbonatlarla olan dokanaklarında kontakt metamorfizma ve skarn zonları gelişmiştir (Şekil 4.1). Dereköy Plütunu, karbonatlar içerisine dayk, sill ve stoklar şeklinde sokulmuştur. Bu magmatik kütle civarında kalkşistler içerisinde başlıca granat-epidot ekzoskarnları gözlenirken, Plüton içerisinde ise epidot endoskarnları gözlenmektedir. Ekzoskarn zonlarında genel olarak granat, epidot, kalsit, klorit gibi kalsilikat mineralleri ve pirit, kalkopiritten oluşan cevher mineralleri gözlenmiştir (Şekil 4.2; 4.3).



Şekil 4.1: Dereköy ve dolayının basitleştirilmiş jeoloji haritası (Çağlayan ve Yurtsever 1998 den değiştirilmiştir.)

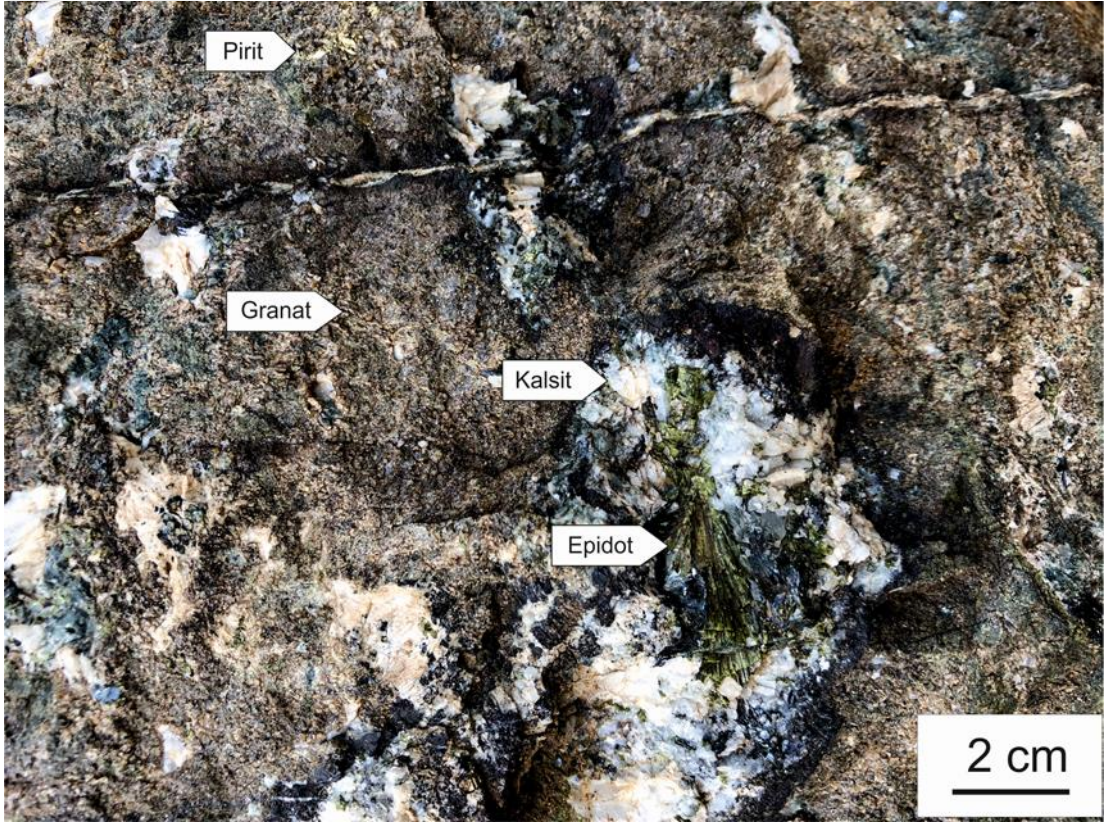
4.1.2. Yatak Tipi

Dereköy antik bakır işletmesinde hammadde olarak kullanılan skarn tipi bakırlı cevherleşmeler Dereköy'ün 2,5 km kuzey doğusunda gözlenmektedir. Bu alandaki doğu batı gidişli dereler, aynı doğrultulu faylar tarafından kontrol edilmektedir. Kabine Tepe güneyinde, vadi içerisinde doğu-batı doğrultulu 85° güneye eğimli fay kalkıştıkları bariz bir şekilde kesmektedir. Kalkıştıkların içerisinde gelişen çatlaklar KD-GB doğrultulu olup içerisinde sparitik kalsit dolgular yer alır. Bu noktanın yaklaşık 250 m KD sunda yine aynı vadi içerisinde granitler D-B uzanımlı olup eğimleri kuzeye 70° dir. İnceleme alanında, Istranca Masifi'nin yeşilşist fasiyesindeki metasedimenter istifine ait Orta Triyas yaşlı fillat-mermer-kalkıştık istifi (Kofçaz formasyonu) ve Üst Triyas-Alt Jura yaşlı dolomitik mermerleri (Kapaklı formasyonu) Dereköy Plütunu tarafından kesilir. Granitik karakterli Dereköy Plütunu'nun karbonatlar ile olan dokanaklarında kontakt metamorfizma ve skarn zonları gelişmiştir. Skarn zonları Domuzbayır Tepe, Bahtiyar Tepe mevki' n de ve Dereköy den geçerek Bulgaristan sınır kapısına giden ana yol boyunca yol yarmalarında yüzlerce metre yüzlek vermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.2: a) Dereköy plütunu ve mermerler arasındaki kontakt zonundaki malakit oluşumları, b) Skarn zonunda gelişmiş granat mineralleri, c) Skarn zonunda gelişmiş epidot mineralleri.

Sırtlarda ve vadi içlerinde topoğrafik olarak düşük kotlarda, altta daima granit yer almakta, üstte ise kalkşist-mermer ardaanmasından oluşan metamorfikler yer almaktadır. Granitler bu ardaanmalı isitifi keserek mermer ve kalkşistlerin arasına dayk ve siller şeklinde sokulmakta ve bu dokanaklar boyunca skarn oluşumları gelişmektedir. Özellikle kalkşistlerin içine dayklar şeklinde sokulduğu zonların kenar kısımlarında garnet skarnları gelişmiştir (Şekil 4.3). İç kısımlarında ise daha çok epidot endoskarnları gelişmiştir. Bu skarnlar pirit, spekülait, epidot, garnet, malakit, kalsit ve kuvars minerallerini içermektedir. (Şekil 4.3; 4.4). Dereköy Plütunu, kontakt metamorfizma ve skarn oluşumunun yaşı Kretase dir (Karacık, 2010, Ulusoy, 2012).

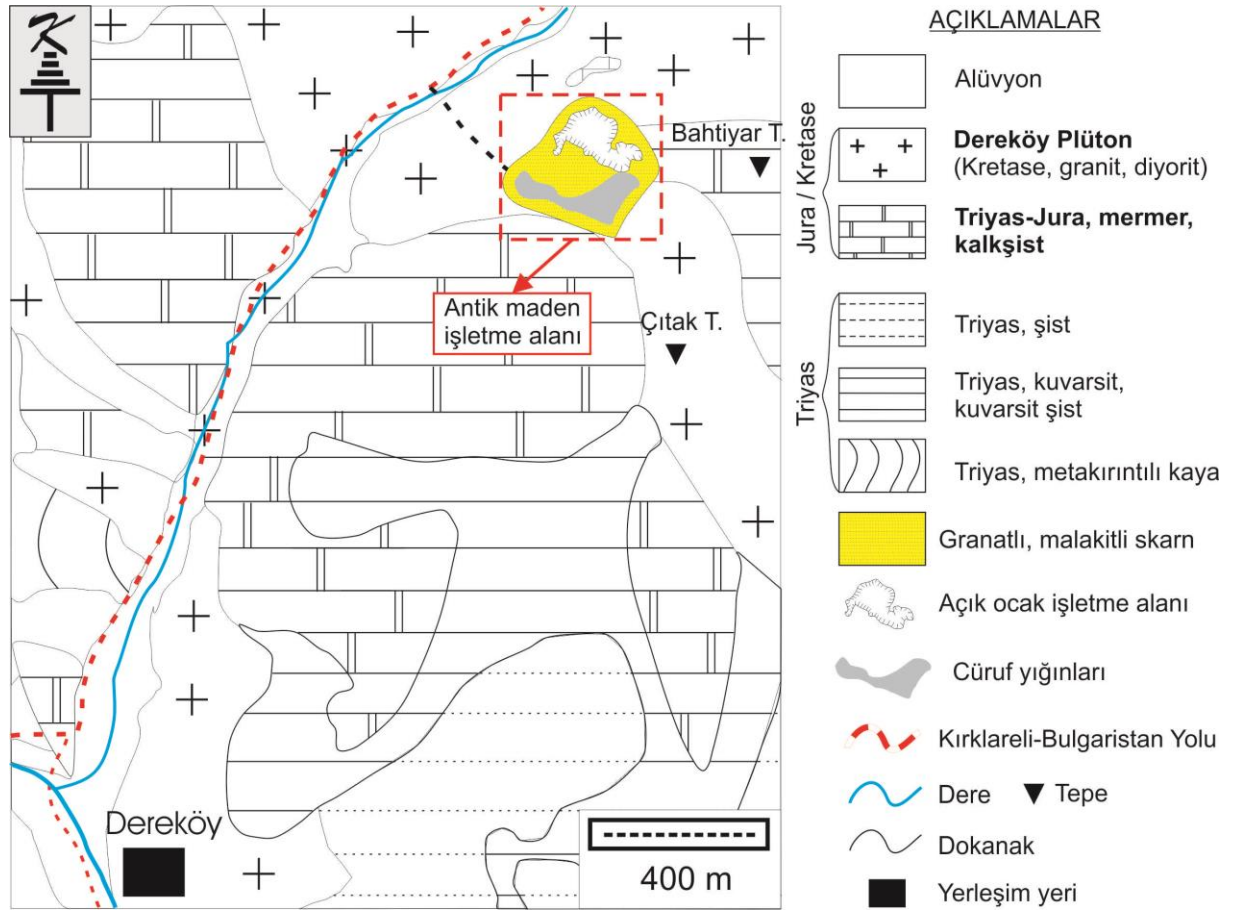


Şekil 4.3: Dereköy yol yarmalarındaki skarn zonlarındaki kalsilikat mineralleri.

4.1.3. Arkeometalurjik Bulgular

4.1.3.1. Tarihi Dönem Madenciliği

Konum olarak bir yamaçta bulunan Dereköy antik bakır işletmesi, Dereköy'ün yaklaşık 2,5 km kuzeydoğusunda (X:4644210 Y:531994) yer alır ve Kırklareli - Bulgaristan yoluna 400 m. mesafededir (Şekil 4.4). Antik işletme alanına orman işletme müdürlüğünün açtığı yollardan rahatlıkla ulaşım sağlanmaktadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Dereköy antik bakır madeninin jeoloji haritası (Çağlayan ve Yurtsever 1998 den değiştirilmiştir).

Bulunduğu konumda antik bir yerleşim alanı yoktur. Bu durum ilkel tekniklerle üretim yapılmadığını aksine işçilik ve ulaşımdan tasarruf etmeyi gerektirecek ölçüde büyük ve önemli bir üretim yapıldığına işaret etmektedir. Çünkü metalürjinin gelişmesinden sonraki kentsel

alanlarda yapılan kazılarda cevher, fırın, pota vb. kalıntıların olmadığı görülmektedir (Yalçın, 2016).

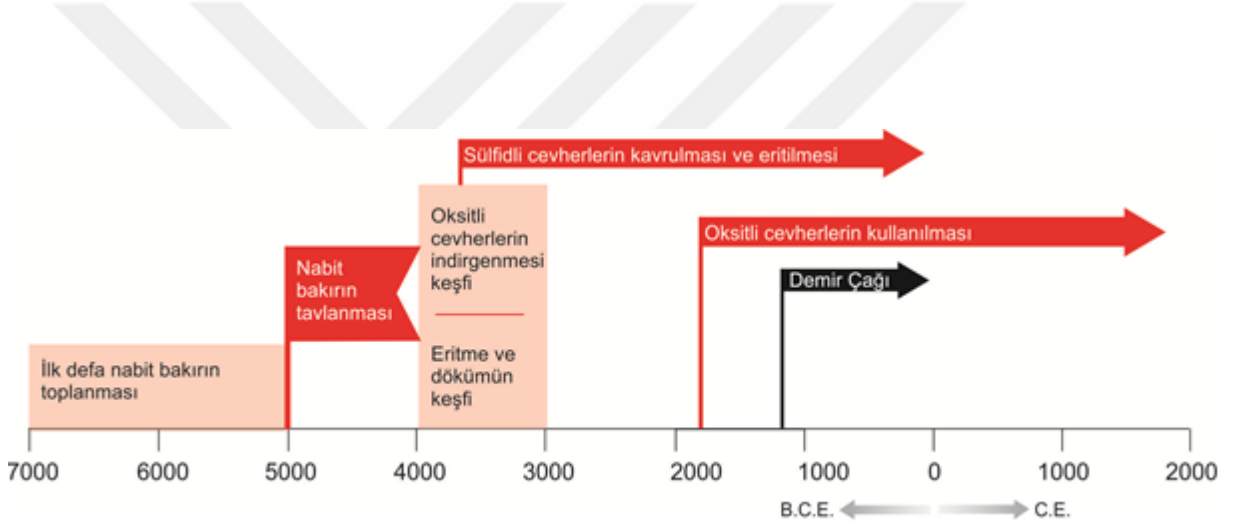
Saha gözlemlerine göre cüruf yığınının boyutları yaklaşık olarak 100 m., 300 m. ve 1,5 m. dir. Cüruf yoğunluğunu yaklaşık 3 g/cm^3 aldığımızda toplamda 135.000 ton cevher üretildiğini söyleyebiliriz. Üretilen cevherin yaklaşık % 5 i' nin bakır olduğunu ve % 80 kazanımla 5.400 ton bakır elde edildiğini kabul etmek gerekir.

Yapılan arazi incelemesinde çok sayıda ve farklı boyutlarda işletme çukurlukları tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Bu çukurlar skarn zonu üzerinde yer almaktadır. Cevherli kayaların kırılarak alınmış olduğu ve cevher tükendiğinde ise farklı cevher zonlarına geçilmiş olduğu düşünülmektedir. Ayrıca damar şeklinde devam eden cevherli zonlar basit galeriler açılarak alınmış olabilir. Kalın bir döküntü ile örtülü olması nedeniyle olası yeraltı işletmelerine ait bir bulguya rastlanmamıştır.



Şekil 4.5: Bahtiyar Tepe' de yapılan antik madencilğe ait bir işletme çukuru.

Çalışma alanında, kullanılan antik fırın ya da potalarla ilgili bir kalıntı bulunamamıştır. Antik dönemdeki metalürji fırınlarının ne şekilde olduğunu ve nasıl çalıştığını, farklı metallerin ergitilmesi için bu fırınların sistematığında nasıl değişiklikler yapıldığı hatta fırınların zaman içerisinde nasıl bir evrim geçirdiğini anlatan yazılı bir kaynak bulunmamaktadır. Daniş, (2016) vazo üzerindeki betimlemelerden bu gelişmelerle ilgili bir yaklaşımda bulunulabileceğini belirtmiştir (Oddly ve Swaddling, 1985). Bunun yanı sıra arkeolojik kazılarda elde edilen izabe fırınlarının kalıntılarından yola çıkarak antik fırınların yapısı ve evrimi hakkında bir şeyler söylenebilir. Bu bağlamda bakırın bir metal olarak insanoğlunun uygarlaşma sürecindeki serüvenini bir zaman çizelgesi üzerinde görmemiz, olaylar dizisini anlamamızı kolaylaştıracaktır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Bakırın ayrılması ve işlenmesi için zaman çizelgesi (Forbes, 1950'ye göre (Mainz, 2015'den alınmıştır). (B.C.E: Milattan önce, C.E: Milattan sonra)

Antik fırınların işletme koşullarını anlamaya yönelik günümüzde deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Aslında bu deneysel çalışmalar antik fırınların nasıl ve ne tür yerlerde yapılmış olabileceğine dair çok önemli ipuçları (indirgen ortamın sağlanması için gerekli koşullar) vermektedir. Antik izabe fırınlarından günümüze kadar ulaşan kalıntılar (üfleç, çanak, fırın duvarlarına ait parçalar, cürufklar vd.) bu ipuçlarının birleştirilmesine yardımcı olmaktadır.

Genellikle kilden yapılmış bir kap, temel ihtiyaçlar için (ısınma, yiyecek v.s.) yakılan kamp ateşi içine yerleştirildiğinde ve bunun sonucunda su geçirmez ve sert hale gelmesiyle seramiklerin keşfedildiği genel olarak kabul edilmektedir (Mainz, 2015; McClellan, 1999). Bir kamp ateşinde elde edilebilecek maksimum sıcaklık yaklaşık 700 °C dir ancak sisteme

ateşin içinden geçecek şekilde hava verilmesi durumunda sıcaklık yaklaşık 800 °C'ye ulaşabilir (Mainz, 2015; Aitchison, 1960).

Çanak çömlek yapımında kullanılan fırınlar, cevher ergitme işlemleri için uygun değildi. Büyük olasılıkla çanak çömleklerde ilk defa bakırın ergitilmesi denendi ve bu deneme bir ölçüde de en ilkel fırın olarak kayıtlara geçmiş oldu. Zamanla gelişecek olan fırın teknolojisinin de atası olma özelliğini taşımaya başladı. Bununla ilgili olarak Alman Madencilik Müzesi'nden (Deutsches Bergbau-Museum) alınan fotoğraflara bakılırsa kullanılmış ve kullanılmamış olmak üzere 2 adet kâse şeklinde ve alt kısmında üfleç deliği olan ilkel ergitme çanakları olduğu görülmektedir (Şekil 4.7).

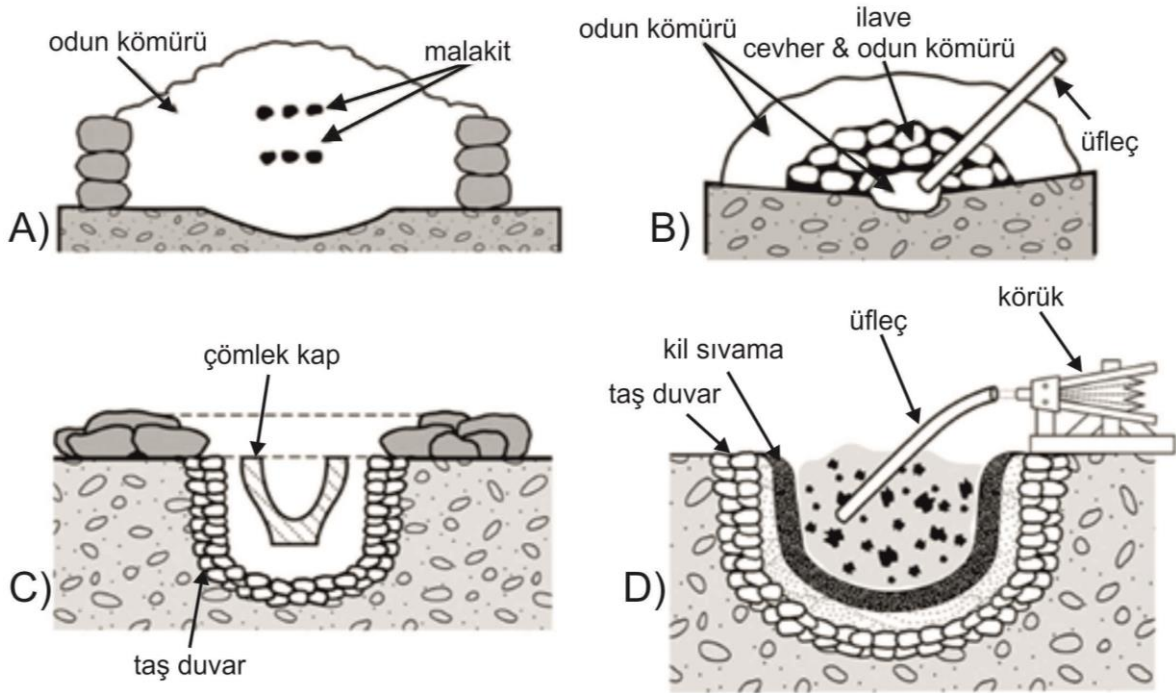


Şekil 4.7: Yaklaşık 20-30 cm boyutunda ve kâse şeklindeki ilkel ergitme çanakları. Ghabristan, M.Ö. 4. bin yılın başları (Fazeli ve diğ. 2005). (Deutsches Bergbau-Museum' dan Thomas Stöllner ve Gero Steffens' ın izni ile alınan fotoğraflar, Thornton, 2014.)

Bazen diğer çömlek buluntuları ile kilden yapılmış küçük ergitme çanakları karıştırılabilir. Böyle durumlarda emin olmanın tek yolu, odun külünün neden olduğu yoğun vitrifikasyona (camsılaşmış yüzey) ve cüruf kontaminasyonuna bakmaktır (Tylcote, 2002). Ancak insanoğlu her ne kadar çömlek kaplarda ergitme işlemlerine başlamış olsa da çömlek kaplar bu iş için çok uygun değildi.

Aşağıda, basit bir kamp ateşinden başlanarak cevher ergitme fırınlarının gelişimi taslak olarak ifade edilmiştir (Şekil 4.8). Çanak çömlek fırınlarından şekil bakımından bir farklılık

sağlandıktan sonra sıcaklığı yaklaşık 900 °C' ye yükseltmek için bir üfleme borusu ilave edilmesi gerekmekteydi (oksijen takviyesi). Bir sonraki önemli adım ise fırının yerleştirildiği çukurluğun tabanına, ısı kaybını önlemek amacıyla taş döşenmesi ve gerektiğinde kil ile sıvanarak sıcaklığın 1050 °C' ye kadar ulaşmasının sağlanmasıdır (Mainz, 2015).

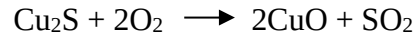


Şekil 4.8: Bakır ergitme fırınlarının gelişimini gösteren taslak çizim; a) Normal bir kamp ateşi, b) Kamp ateşine oksijen takviyesi için üfleç eklenmesi, c) Fırın tabanına taş döşenmesi, d) Tabana döşenen taşın kil ile sıvanması (Mainz, 2015).

Sulu karbonat mineralleri (malakit, azurit vd.) 700-800 °C nin altındaki sıcaklıklarda indirgenemez. Bakır minerallerini eritmek için en az 1083 °C sıcaklığa ulaşmak gerekmektedir (Yalçın, 1998, 200a, 2016). Yapılan deneysel çalışmalar sadece açık ateşte bakırın ergitilmesi için gerekli olan sıcaklıklara ulaşamayacağını ve indirgeyici bir atmosferin açık ateşte muhafaza edilemeyeceğini göstermektedir (Coghlan, 1939). Bakırlı cevher parçaları, kapalı sistemde çalışan bir potaya konulduğunda ve bir kaç saat beklendiğinde süngerimsi bir bakır elde edildiği tecrübe edilmiştir. Basit kamp ateşinin bakır oksidi metale dönüştürmek için yeterince yüksek bir sıcaklık ya da uygun bir şekilde indirgeyici bir atmosfer sağlamadığı böylece teyit edilmiş oldu (Mainz, 2015).

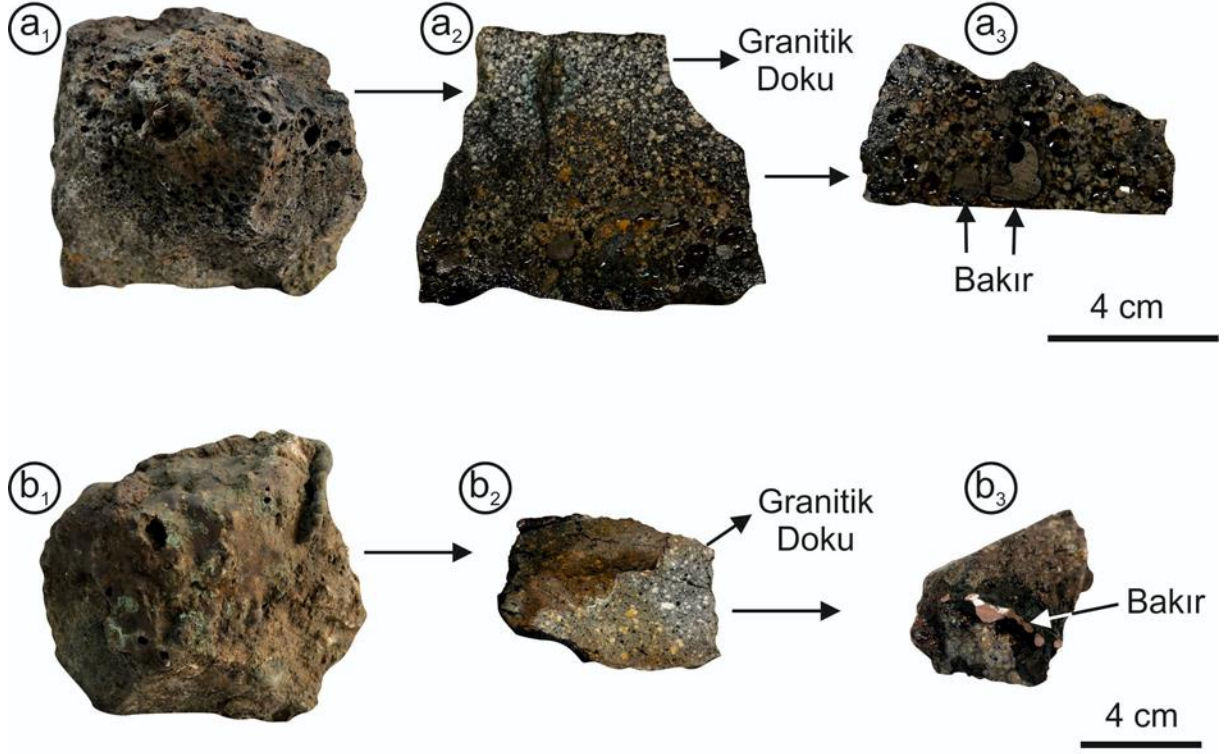
Bu sisteme göre; (cevher + odun kömürü = C) karışımı ısıtılıp hava verildiğinde cevherdeki oksitler C ile birleşerek CO, CO₂, gibi bileşikler yaparak Cu cevherinin saflaşmasını sağlamaktadır. Bu arada As, Hg gibi muhtemel safsızlıklar da ayrılmaktadır. Metal (Cu) ayrılarak bir tarafta birikirken Si, Al, Na, Ca, K, Mg ve diğ. bileşenlerin ise cüruf olarak ayrılması beklenmektedir.

Cevher indirgeme reaksiyonlarının aşağıdaki şekilde gerçekleşmesi beklenir (Sohn 2014, Rüşen 2017).



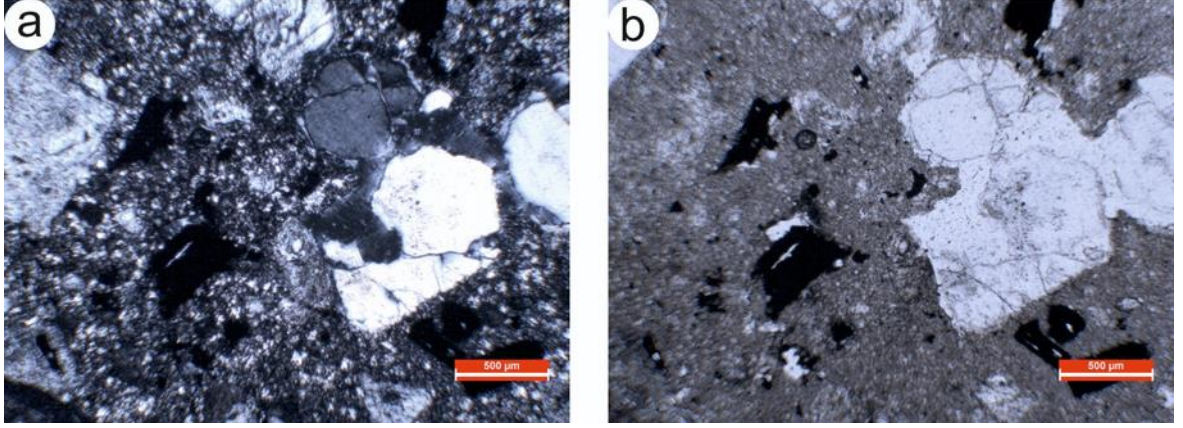
Bir fırın sisteminin; işletme koşulları anlaşılabilecek ölçüde kalıntıları günümüze kadar ulaşmamış ise tam olarak sistematiğini ifade etmemiz çok doğru olmayabilir. Dünyanın farklı yerlerinde (Afrika, Avrupa, Kıbrıs, Anadolu, Mezopotamya ve diğ.) farklı fırın sistemleri kullanılmış olsa da, ergitme ve döküm işlemlerinin kimyasal şartlarının aynı olması gerektiğinden dolayı fırınların hepsinin büyük ölçüde benzer sistemlere sahip olduğu düşünülebilir.

Dereköy antik bakır işletmesinden günümüze ulaşan ipuçları ise; kenarları oval ve akma yapıları belirgin olan cüruflar, odun kömürü parçaları, ergimiş bakır kalıntıları ve fırın içine düşmüş granit parçalarıdır. Granitik bileşimli bu parçalar muhtemelen fırın duvarlarının yapımında kullanılmış olmalı ki zamanla fırının içine düşmesi ile yarı yanmış alazlanmış bir hal almışlardır. Bu granit parçalarının üzerinin koyu gri-kahverengi malakit sıvamaları ile kaplanmış olduğu görülmektedir (Şekil 4.10- a1 ve b1) . Bu granit parçaları kesildiğinde ise ergimiş bakır sızıntılarının granitteki bazı mineralleri değiştirerek bu minerallerin yerini aldığı görülmektedir (Şekil 4.10- a3).



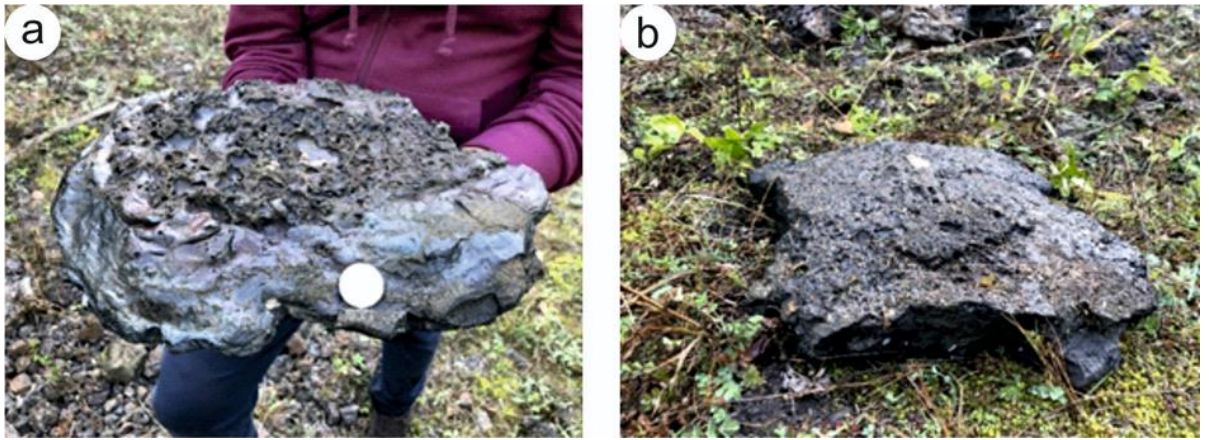
Şekil 4.10: Ergitme fırını içine düşmüş 2 farklı granit parçası. a1 ve b1; Granit parçalarının ham halleri, a2 ve b2: Granit parçalarının kesilmiş yüzey görüntüsü (granitik doku), a3: Graniti replase ederek katılaştıran bakır metali, b3: Granit parçası yüzeyinde soğuyarak katılaştıran bakır metali.

Bazı örneklerde ise ergimiş bakır çözeltilerinin kırık ve çatlaklardan sızarak granitin iç kesimlerine doğru ilerlediği tespit edilmiştir. Ayrıca granit içerisindeki biyotit minerallerinin bozunması sonucu bünyesindeki demirin oksitlenmesiyle kristal kenarları ve dilinim düzlemleri boyunca opaklaştığı görülmektedir. Kuvars kristallerinin ise rekristalize bir yapı kazandıkları görülmektedir (Şekil 4.11, a-b).



Şekil 4.11: Fırın içine düşmüş granit parçalarının ince kesit çift nikol (a) ve tek nikol görüntüsü (b).

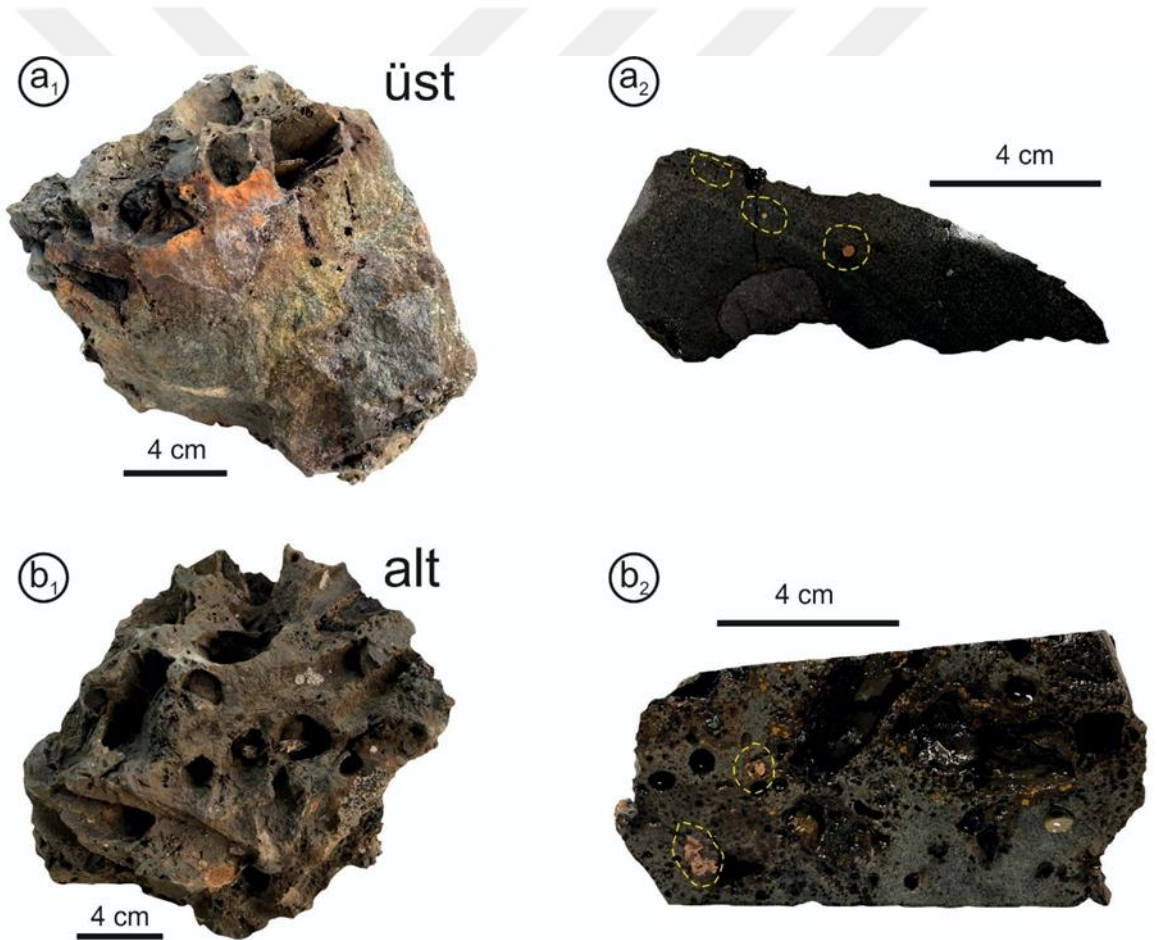
Dereköy'deki skarn tipi bakır oluşumları bir yamaçta (Bahtiyar Tepe) mostra vermiştir. Dereköy antik bakır işletmesinde fırınların yamaçların üst kısmına kurulduğu ve Tylecote (1967)'nin modelinde önerisine benzer şekilde olduğu düşünülmektedir. Tylecote (1967)'nin modelinde (Şekil 4.9) vana görevi gören bir kilit taşı yer almakta ve ergime tamamlandıktan sonra bu kilit taşı açılarak üstteki cürufun, fırının yanına açılan çukurluklara boşaltıldığı görülmektedir. Buradan hareketle fırının yanındaki çukurluğa boşaltılan cürufların büyüklükleri işletmenin büyüklüğü hakkında bize bilgi verebilmektedir. Tahliye sistemi olmayan fırınlarda ise ergitme işlemi tamamlandıktan sonra fırın tamamen yıkılarak altta kalan metal külçe alınmaktadır. Bu durumda ise işletmenin büyüklüğü hakkında değil fırın çapı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Şekil 4.12, a-b).



Şekil 4.12: Kenarları oval olarak gelişmiş, akma yapıları belirgin cüruflar; a) Kenarları sağlam cüruf, b) Kenarı kırılmış cüruf.

Bu cürufların yüzey akma yapıları belirgin ve kenarları ovaldır. Çapları en az 22 cm.' dir. Koyu gri, siyahımsı renkli olup okside yüzeyleri kahverengi kırmızımsı renklidir (Şekil 4.12). İçerisinde mikron boyutundan cm boyutuna kadar değişen gaz boşlukları gelişmiştir. Bu cüruflarda yuvarlak bakır kürecikleri ve odun parçaları görülmemektedir. Özellikle bakır küreciklerinin görülmemesi ergitme teknolojilerinin ileri düzeyde olduğunu göstermektedir.

Aynı işletmeden alınan diğer bir grup cüruf ise işletme yöntemlerine dair çok önemli ipuçları sunmaktadır. Bunlardan en önemlisi cürufların üzerindeki yuvarlak çubuğumsu boşlukların olmasıdır (Şekil 4.13, a1-b1).



Şekil 4.13: Dereköy antik bakır işletmesinde yarı yanmış kömür kalıntılarını ve bakır küreciklerini içeren cüruflar (a2 ve b2).

Bu boşluklar aslında, ergitme işlemi tamamlandıktan sonra fırının boşaltılması sırasında, dibinde kalan ve tam olarak yanmayan odun parçalarının cevher içerisinde bıraktığı izlerdir.

Ergidiği düşünölen ancak fırın açıldığında ergimediği görölen örneklere kestiğimizde bu durumun belirteçleri olan bakır küreciklerine ve mikro ölçekte akma yapılarına rastlamaktayız (Şekil 4.13- a2, b2).

4.1.3.2. Cevher Mineralojisi ve Petrografisi

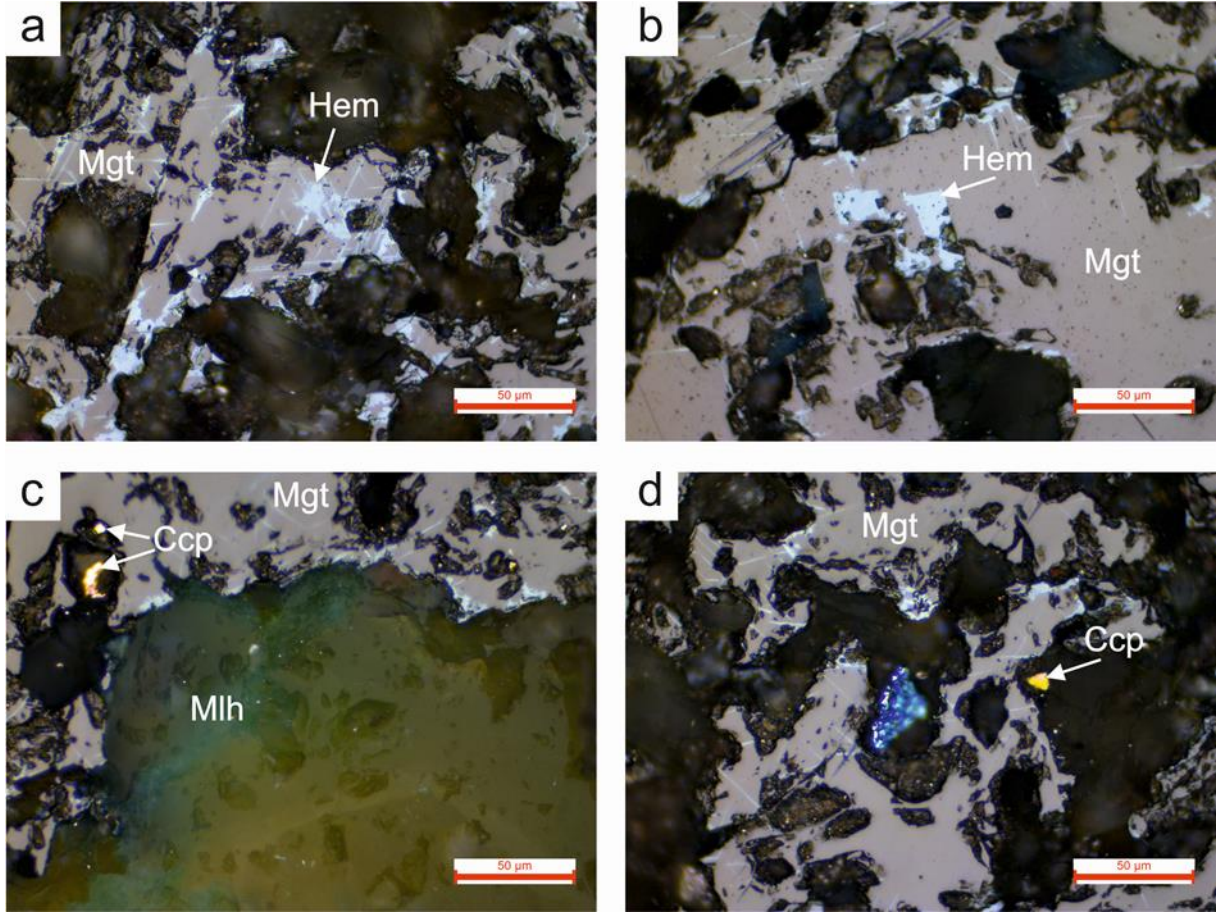
Bahtiyar Tepe skarn cevherleşmesinden alınan cevherli örneklere ile yapılan cevher petrografisi çalışmaları sonucu parajenezde; pirit, kalkopirit, magnetit, hematit, götitit, maghemit, kalkosin, kovellin, granat, epidot, melilit, malakit mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 4.14.). Oksitli minerallerin, sülfürlü minerallerin ve süperjen evre minerallerinin oluştuğu 3 ayrı evre tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Cevherleşme magnetitli bir bakır cevherleşmesi olup malakitlerin yanı sıra kalkopirit mineralleri de görölmektedir. Ancak malakitlerin kalkopiritlerin ayrışması sonucu oluştuğu düşünölmektedir.

Mineral	I. Evre	II. Evre	Süperjen Evre
Piroksen	—————		
Garnet	—————		
Kuvars	-----	-----	
Magnetit	—————		
Pirit	—————		
Kalkopirit		—————	
Melilit		—————	
Epidot		—————	
Kovellit			—————
Hematit			—————
Götit			—————
Malakit			—————
Azurit			-----

Şekil 4.14: Dereköy antik bakır işletmesine kaynaklık eden Bahtiyar Tepe cevherleşmesi minerallerinin oluşum sırası.

Magnetit (Fe_3O_4)

Parlatılmış örnekler immersiyon yağı ortamında incelenmiştir. Tek nikolde sütü kahve renkte görülmektedir (Şekil 4.15). Çok zayıf anizotropi göstermektedir. Mıknatıs ile manyetik özelliği tespit edilmiştir. Yarı özşekilli veya özşekilsiz olarak görülmektedir. Kırık ve çatlaklarında kalkopirit mineralleri ve onun alterasyon ürünü olan kovellin ve kalkosit mineralleri görülmektedir. Magnetitler kristalografik düzlemleri ve kırık çatlakları boyunca okside olmuş ve hematitleşmiştir (Şekil 4.15).



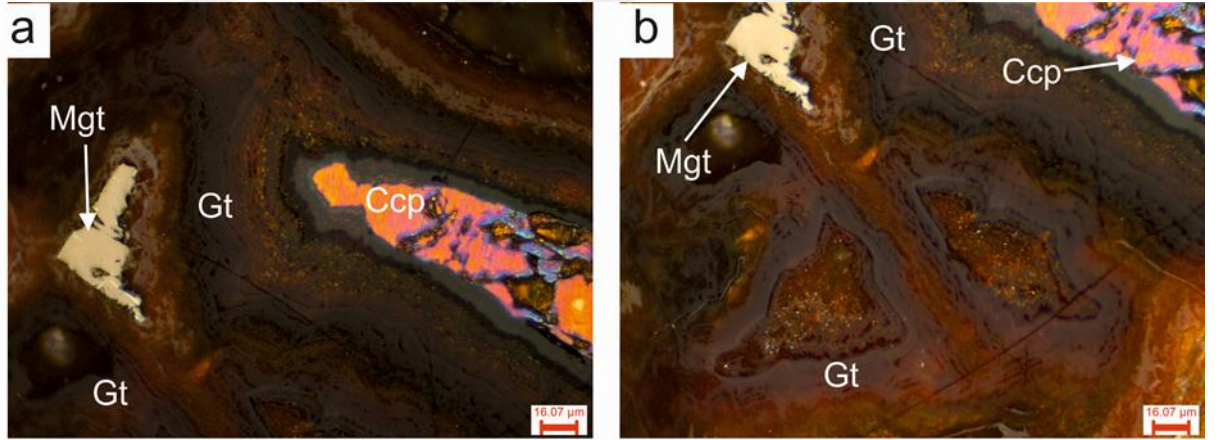
Şekil 4.15: Dereköy antik bakır madenine ait magnetit minerallerinin parlatma kesiti mikrofotografı. a-b) Magnetit mineralleri ve kristalografik eksen düzlemleri ile kırık ve çatlaklar boyunca gelişen hematit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin ara boluklarında gelişmiş kalkopirit mineralleri.

Hematit (Fe_2O_3)

Açık mavi - gri renklidir. Süperjen alterasyona bağlı olarak oksidasyon koşullarının artması magnetitin kırık ve çatlakları ile kristalografik eksen düzlemleri boyunca oluşmuştur. Magnetitin hematite dönüşümünü ($4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) oksidasyon koşullarının artması ile olmaktadır.

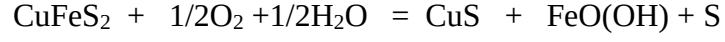
Götit ($\text{HFeO}_2 - \text{FeO.OH}$)

Parlatılmış örneklerde siyahımsı gri renkte görülmektedir. Magnetit ve kalkopiritlerin etrafını saran zonlar şeklinde gelişmiştir. Kalkopirit ve magnetit mineralleri oksidasyon koşullarına bağlı olarak kolloform yapıli götit minerallerine dönüşmüştür (Şekil 4.16). Yüksek iç yansıma ve anizotropi tipiktir.



Şekil 4.16: Dereköy antik bakır madenine ait magnetit minerallerinin parlatma kesiti mikrofotografı. a-b-c) Magnetit ve kalkopirit minerallerinin oksidasyonu ile sınırları boyunca oluşan kolloform yapıli götit mineralleri, d) Kalkopirit / Magnetitin tamamen okside olarak götit mineraline dönüşerek tüketilmesi.

Kalkopirit ve magnetitin götit mineraline dönüşümü aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



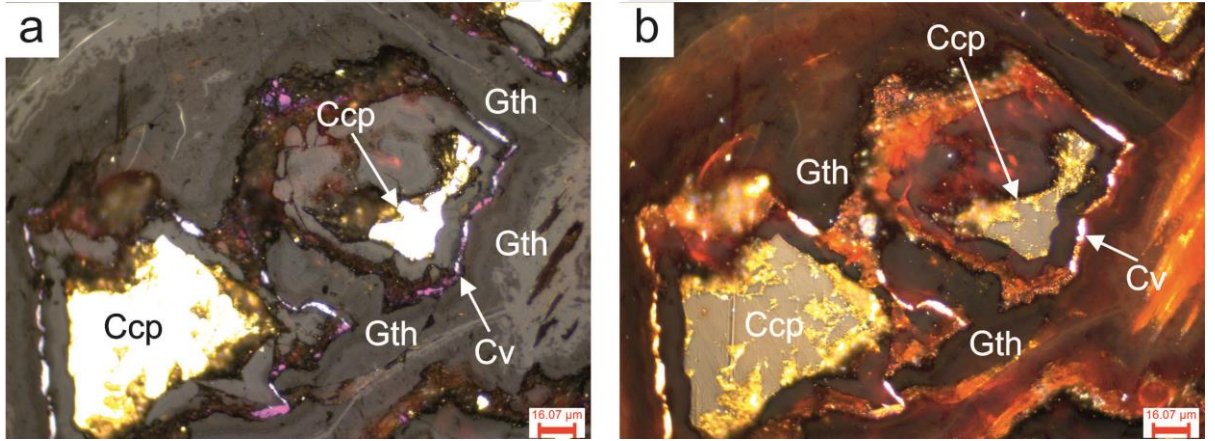
Kalkopirit

Kovellit

Götüt

Kalkopirit (CuFeS₂)

Parlatılmış örneklerde koyu sarı renkte görülmekte olup magnetitlerin ara boşluklarında gelişmiştir. Oksidasyon koşullarına bağlı olarak götüt minerallerine dönüştüğü için etrafı genellikle kolloform yapılı götütlerden oluşmaktadır. Götüt dışında ise kalkopiritin ayrışma ürünü olan kovellin, malahit gibi bakırlı minerallerle birlikte gözlenmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17: Dereköy bakır cevherleşmesinde skarn zonuna ait parlatma kesiti mikrofotografı. a-b-c d) Kalkopirit minerallerinin alterasyonu sonucu önce götüt sonra kovellin minerallerine dönüşmesi, e-f) Magnetit minerallerinin ara boşluklarında gelişmiş kalkopirit mineralleri.

Kovellit (CuS)

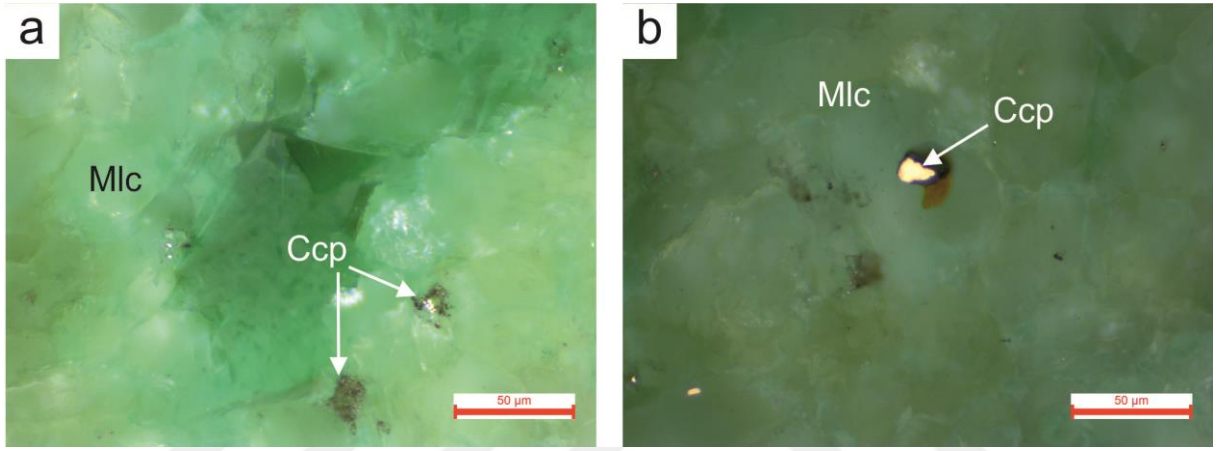
Tek nikolde gri-koyu gri renklidir. Kalkopiritin ayrışma ürünü olarak genellikle götüt mineralleri ile birlikte görülmektedir. Kuvvetli anizotropi ve refleksiyon pleokroyizması gösterir.

Pirit (FeS₂)

Parlatma kesiti örneklerinde eser miktarda gözlenmektedir. Açık sarı renkte ve özşekilsizdir.

Malakit (Cu_2CO_3)

Parlatılmış örneklerde malakit minerali canlı yeşil renkte ve lifsi yapıda görülmektedir (Şekil 4.18 a-b). İç yansıma göstermektedirler. Malakit mineralleri kalkopirit minerallerinin ayrışma ürünleri (kalkopiritten dönüşüm şeklinde) olarak boşluk ve çatlaklarda dolgular şeklinde yer almaktadır (Şekil 4.18, a - b).

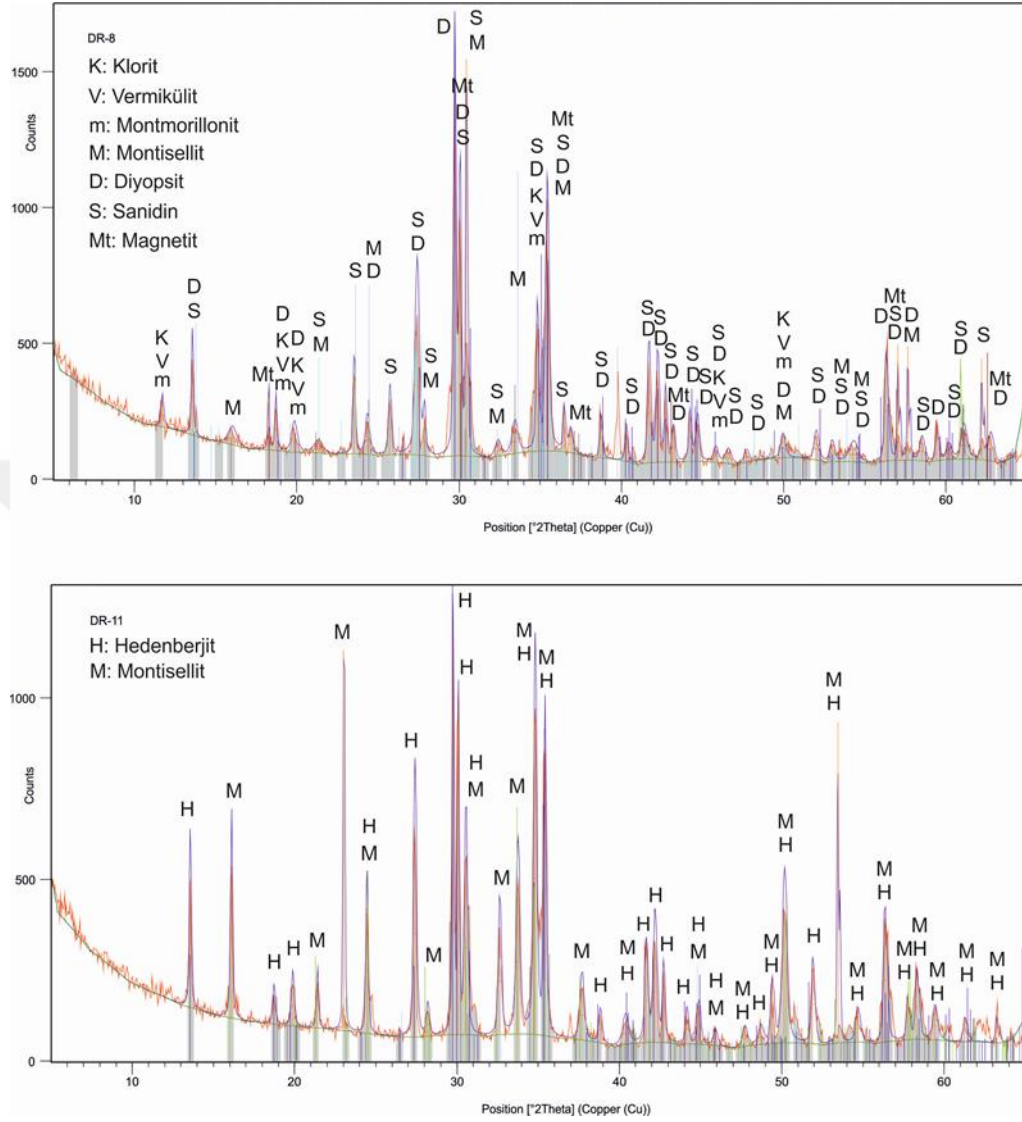


Şekil 4.18: Dereköy bakır cevherleşmesinde skarn zonuna ait parlatma kesiti mikrofotografı. a-b) Kalkopirit minerallerinin oksidasyon ürünü olarak gelişmiş malakit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin kırık ve çatlaklarında gelişmiş malakit mineralleri.

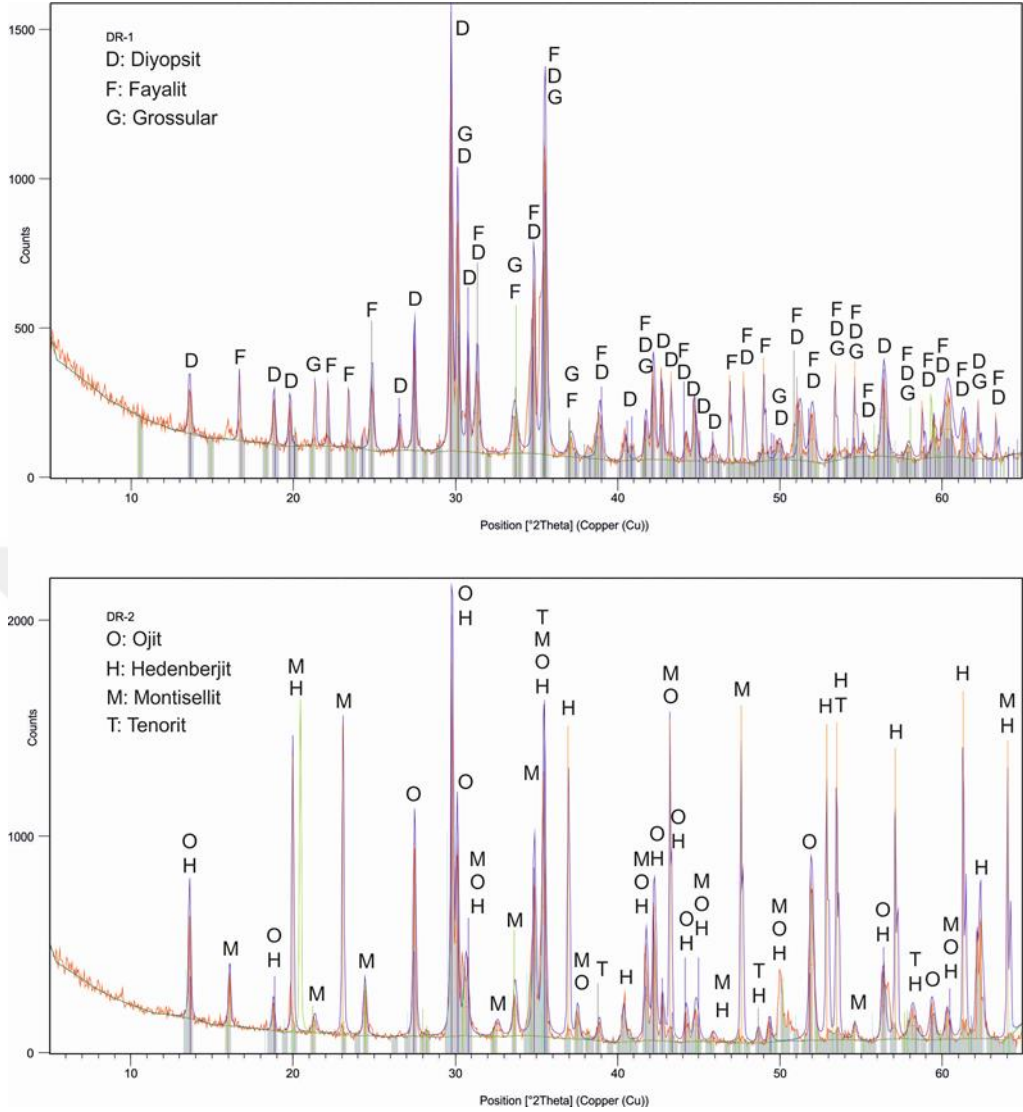
4.1.3.3. Cüruf Mineralojisi ve Petrografisi

Dereköy antik bakır işletmesinden alınan cüruf örneklerinden petrografik çalışmalar için incekesit, parlak kesit ve XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile cüruflarda diyopsit, fayalit, grossular, ojit, hedenberjit, montisellit, tenorit, enstatit, magnetit, andradit, kuvars, ferrobustamit ve sanidin minerallerinin yanı sıra klorit, vermikülit ve montmorillonit türü kil minerallerinin de geliştiği saptanmıştır (Şekil 4.19; 4.20).

X-Işını kırınım grafiklerinde tespit edilen mineraller skarn minerallerine işaret etmektedir. Diyopsit, hedenberjit, grossular, ferrobustamit mineralleri kalsilikatik mineraller olup plütonük kütlelerin kalsiyumca zengin kayaçlarla olan dokanakları boyunca gelişir. Bu temas sırasında oluşan silisyum ve karbonatça zengin olan çözelti ile kalsilikat mineralleri oluşur (Şekil 4.19; 4.20).



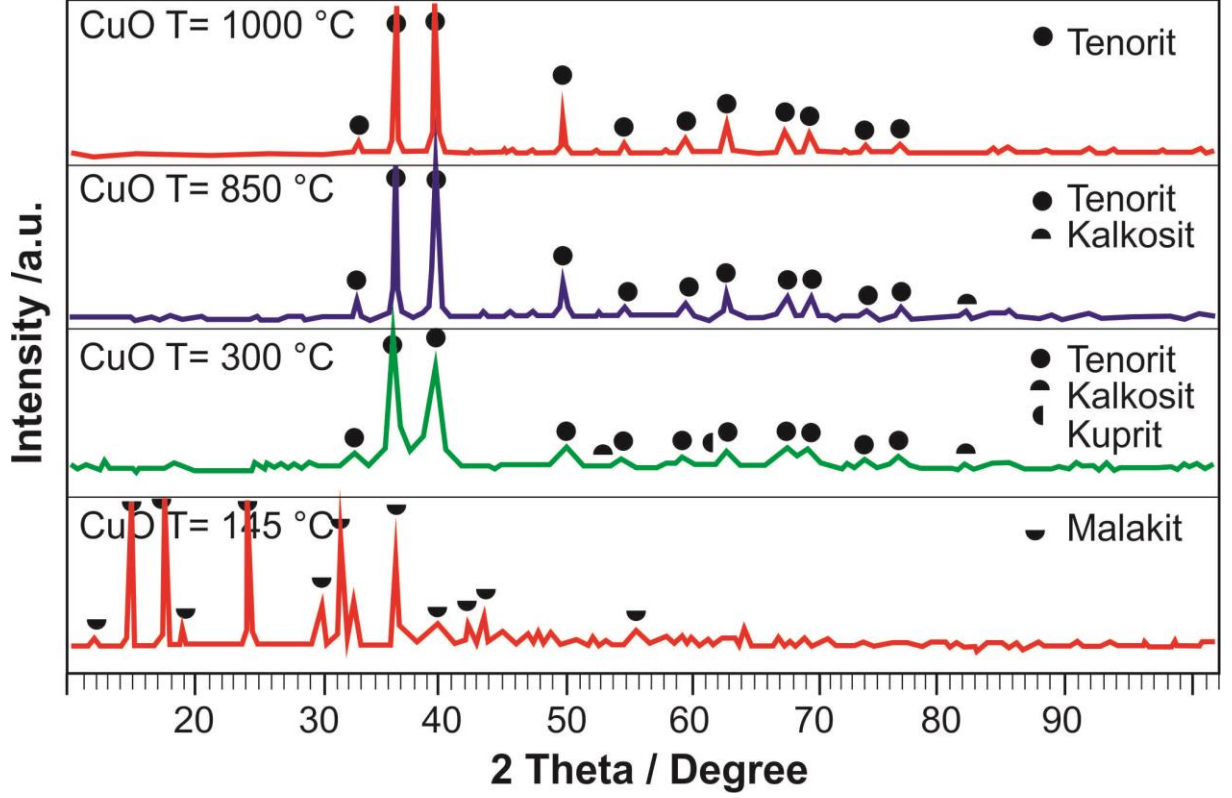
Şekil 4.19: Dr-8 ve Dr-11 nolu cüruf numunelerine ait XRD desenleri.



Şekil 4.20: Dr-1 ve Dr-2 nolu cüruf numunelerine ait XRD desenleri.

Tespit edilen minerallerden her biri cevherin oluşum mekanizması ve uygulanan metallurjik işlemlere dair ipuçları sunmaktadır. Tenorit (CuO), gri-siyah renkli metalik bir cevher mineralidir. Yaygın diğer bakır mineralleri ile parajenez oluşturmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar göstermektedir ki, tenorit geniş bir kalsinasyon sıcaklık aralığına sahiptir ve kalsinasyon aşamasında farklı bakır mineralleri tenorite eşlik etmektedir (Ratnawulan ve diğ., 2017). Ancak kalsinasyon sıcaklığının 300 - 850 °C arasında artması ile XRD pikleri daha da keskinleşir ve tenorit fazının miktarı artar. Kalıntı olarak kalkosit minerali 850 °C ye kadar sistemde hala varlığını sürdürebilir. Kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C ye ulaştığında ise tenorit

fazına geçiş tamamlanır ve diğer bileşenlerin karakteristik tepe noktaları tespit edilemez (Ratnawulan ve diğ., 2017) (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: Bir saat boyunca 145 °C, 300 °C, 850 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında kalsine edilen CuO (Tenorit)' in XRD deseni (Ratnawulan ve diğ., 2017 den alınmıştır).

Dereköy antik bakır işletmesinden alınan cüruf örneklerinin XRD analiz sonuçlarında bakır bileşimli olarak sadece tenorit minerali görülmektedir (Şekil 4.20). Bu durum, izabe işlemleri sırasında sıcaklığın en az 1000 °C ye kadar yükseldiğine işaret etmektedir (Şekil 4.20).

Diyopsit, salit, ferrosalit, hedenberjit mineralleri Mg ve Fe iyonlarının izomorf olarak birbirlerinin yerlerine geçebilmelerinden dolayı diyopsit serisi mineraller olarak adlandırılırlar. Bölgesel ve kontakt metamorfizma zonlarında diyopsit ve hedenberjit oluşabilmektedir. Skarn oluşumlarında diyopsit; forsterit, vollastonit beraber bulunabilir. Dereköy antik bakır madeninden alınan örneklerin XRD desenlerinde görülen ferrobustamit de vollastonit ailesinden bir mineral olup hedenberjite eşlik etmektedir. Aynı zamanda montisellitin de

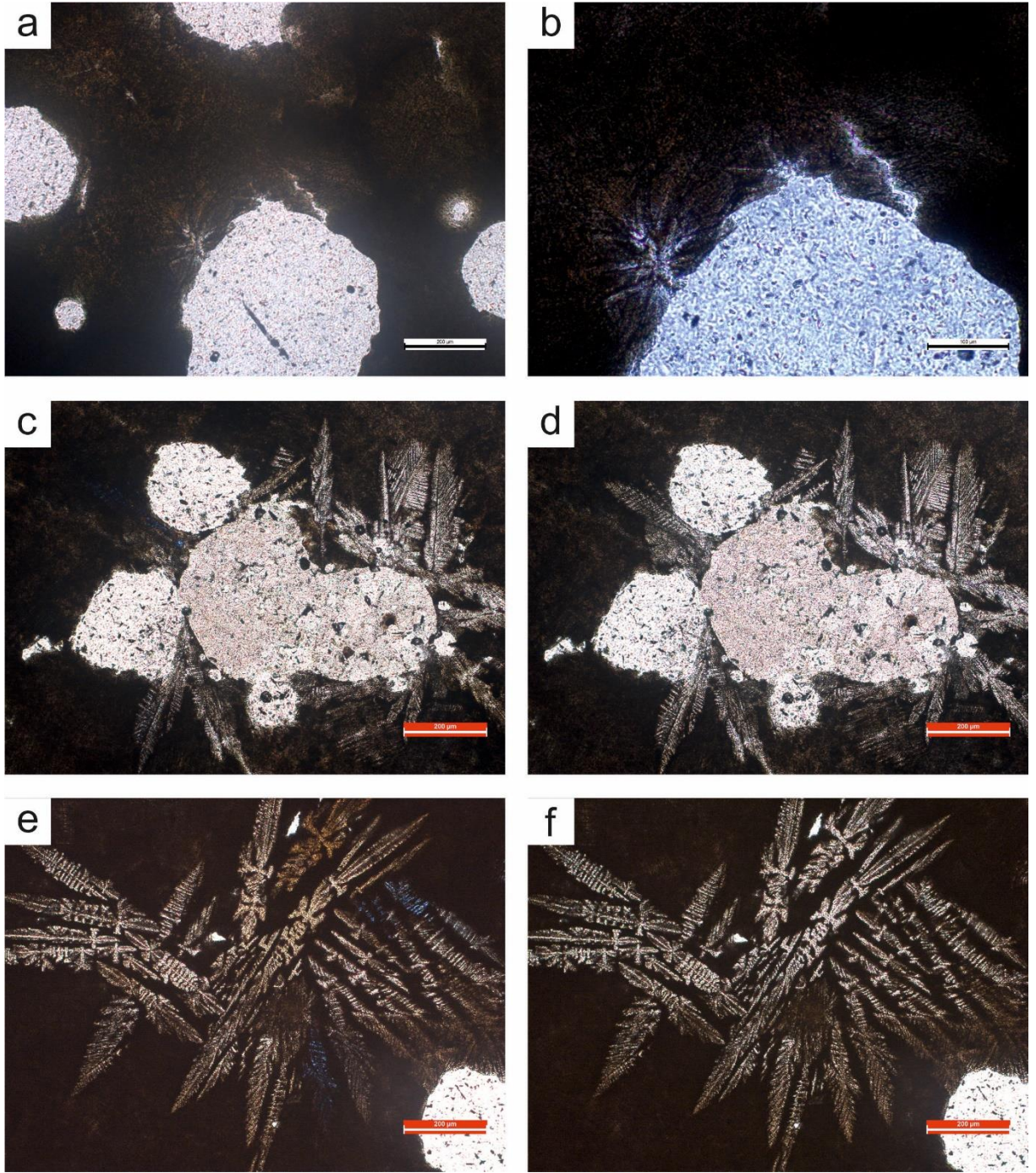
hedenberjite eşlik ettiği görülmektedir. Bazı skarn zonlarında daha çok kontakt pnömatolitik Fe getirimi ile ilgili olarak heddenberjit oluşabilir (Erkan, 1978).

İzabe fırınlarından elde edilen cüruflar sistematik olarak klinopiroksen (diyopsi-hedenberjit katı çözeltisi) içerirler (Saez ve diğ., 2003). X-Işını kırınım grafiklerinde montisellit, diyopsit ve hedenberjitin bir arada olması sistemde Ca un varlığına işaret etmektedir. Dereköy antik bakır işletmesi, Dereköy plütunu ve metamorfik seri içindeki mermerlerin kontakt metamorfizması sonucu oluşan skarn tipi bir cevherleşmenin üzerine kurulmuştur. Bu durum kontakt metamorfizma ve/veya skarn ile Ca un sisteme dahil olduğunu ve özellikle forsterit yerine montisellit oluştuğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.19; 4.20). Çünkü silikat ergiyikteki Mg_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 sisteminde dengenin kurulmasında merwinite $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ve monticellite $CaMgSiO_4$ gibi iki ilave tek zincirli silikattan meydana gelir. Her ikisi de kireçtaşı kontakt bölgelerinin tipik bileşenleridir (Neuvonen, 1952).

Dereköy antik bakır madeninden alınan cürufların parlak kesit ve petrografik ince kesit incelemelerinde hem şeffaf (diyopsit-hedenberjit) hem de opak (titanomagnetit) mineraller de; soğuma hızı ve ani soğuma derecelerine bağlı olarak bir ergiyikten itibaren devam eden normal katılaşma sürecinde görülmeyen farklı mineral şekilleri sunduğu görülmüştür (Şekil 4.19; 4.20). Kristal şekillerindeki değişimler, ergiyiğin katılaşma sürecine etkiyen bir takım farklı parametrelerin olduğuna işaret etmektedir.

Bir merkezin etrafında simetrik şekiller sunan bu mineraller, sıcaklığın düşmesine paralel olarak olivinlerden dönüşen piroksen türevi minerallerdir (Şekil 4.22, a-b-c-d). Bu dönüşüm olivin minerallerinin kenarlarından itibaren başlamak üzere kırık ve çatlaklar başta olmak üzere zayıf zonları boyunca da gelişmiştir. Bu sebepten dolayı olivin minerallerinin içinde gelişen piroksen dönüşümleri iç içe zonlanma görüntüleri oluşturmuştur (Şekil 4.22, e-f). Olivin'in tükenesi sonucu, bir merkez etrafında ışınsal olarak gelişen sferülitik bir yapı kazandıkları da görülmektedir (Şekil 4.22, g-h).

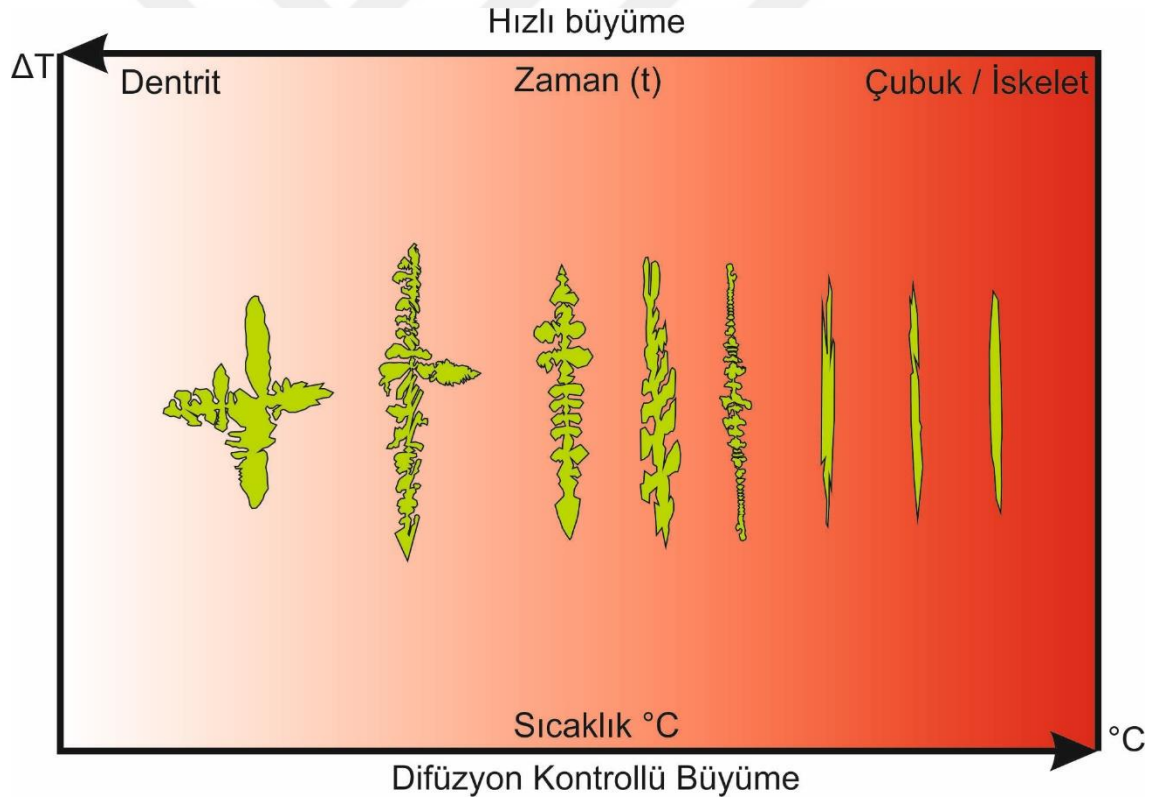
Bu geometrik şekiller iki yolla gelişmiştir; 1) Sıcaklığın düşmesine paralel olarak gelişen piroksen mineralleri (Şekil 4.22, a-b), 2) Sıcaklığın düşmesi sonucu zamanla olivin kristallerinin dönüşmesi sonucu gelişen mineraller (Şekil 4.22, c-d).



Şekil 4.22: Dereköy antik bakır madeninden alınan cürufların ince kesit mikrofotografaları. a-b-c-d: İskelet yapılı minerallerin olivin minerallerinden dönüşüm aşaması, e-f: Olivinlerin zayıf zonlardan itibaren piroksene dönüşümü ile oluşan zonlu yapı, g-h: Gelişimini tamamlamış iskelet ve dendrit yapılı diyopsit mineralleri.

Deneysel çalışmalarda, kontrollü olarak sıcaklığa müdahale edilmesinden dolayı kristal şekillerinin dönüşümleri habitus evrimlerine göre sıralı olarak oluşabilmektedir. Dereköy antik

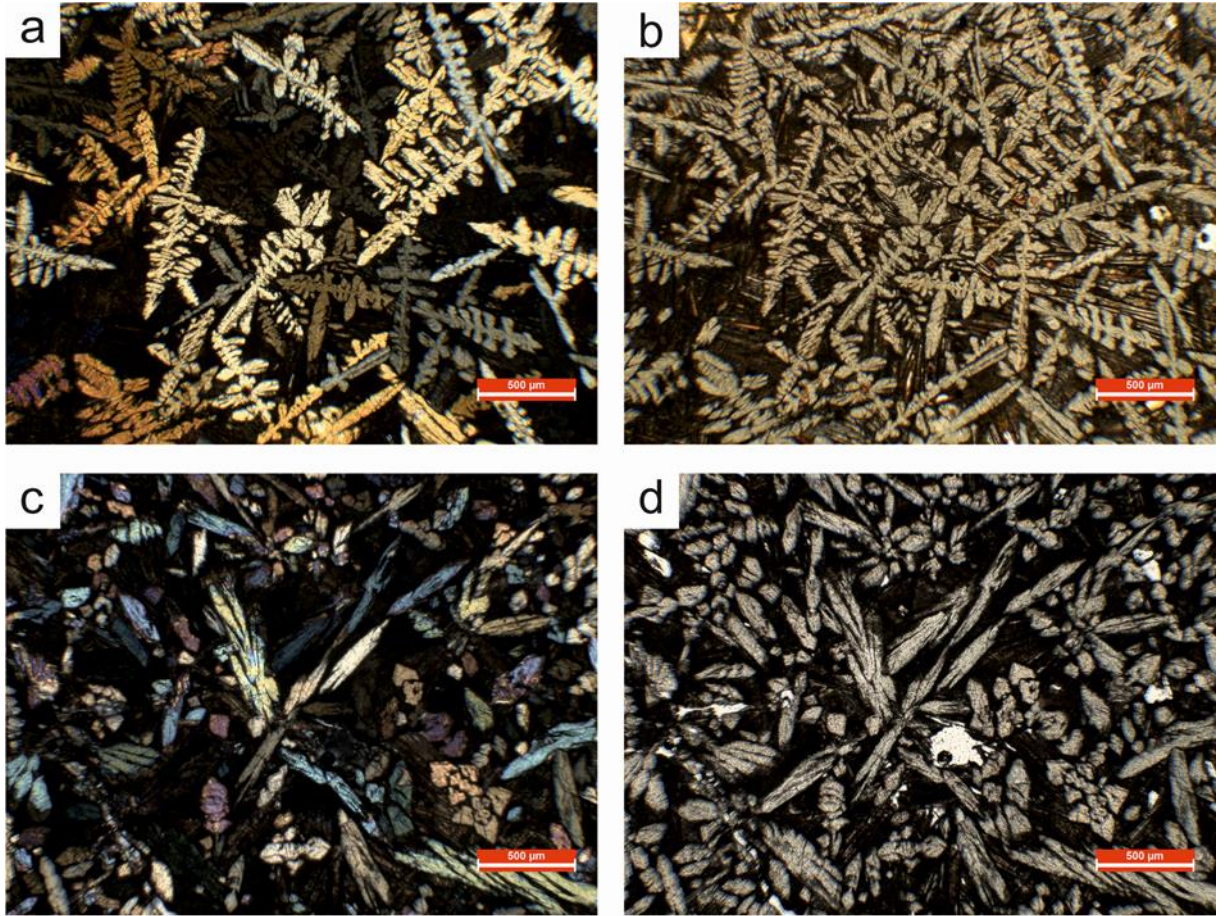
bakır işletmesinde ise izabe işlemleri ilkel yöntemlerle (kontROLSÜZ olarak) yapılmasından dolayı mikroskop çalışmaları farklı kristal formlarının bir arada oluşabildiği görülmüştür. Diyopsit-hedenberjit mineralleri için taslak olarak (Şekil 4.23) özetlenmiş olan bu kristallenme sürecine baktığımızda; kristallerin önce uzun iğnemi bir şekil kazandığı ve daha sonra uç kısımlarının sivrildiği ve boy kısmında girintilerin olduğu görülmektedir. Sıcaklık farkının artmaya devam etmesi ile uç kısımdaki sivrilikler artmaya başlamakta, daha sonra bu sivrilmeler farklı bacaklara dönüşmekte ya da çıkıntılar oluşmaktadır. Sıcaklık farkının artması ile bu çıkıntılar birer kol olarak büyümeye devam etmektedir. Rekabet halinde büyüyen bu kollardan önce uzayanlar, kristale bir yıldız görünümü kazandırmaktadır. Oluşan yıldız yapısının ara kolları ise rekabet halinde büyümeye devam etmektedir (Şekil 4.23).



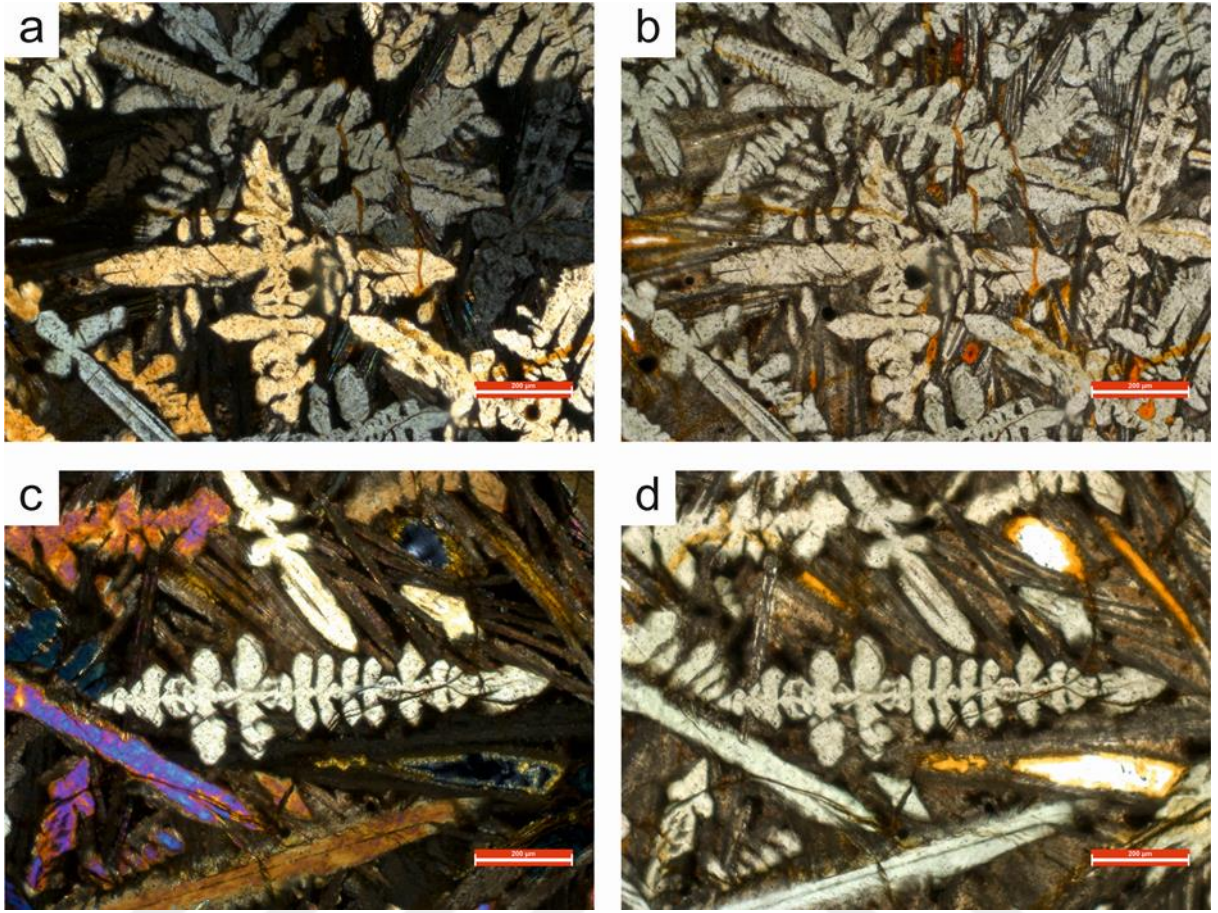
Şekil 4.23: Dereköy antik bakır işletmesindeki cüruf örneklerinde görülen, diyopsit-hedenberjit minerallerine ait kristal habitus evriminin taslak gösterimi.

Dereköy antik bakır işletmesinden alınarak incelenen cüruf örneklerinde, bir kaç farklı kristal formun bir arada görüldüğü mikroskop çalışmaları ile tespit edilmiştir (Şekil 4.24; 4.25).

Dengesiz kristallenme durumu; ilkel fırınlardaki ergiyiğin, ergitme yöntem ve teknikleri ile ilgili olarak farklı kısımlarında farklı sıcaklıklar ile oluşmuş olmalıdır. Bir ergiyik sistemde kristallenme parametrelerini; ısı, difüzyon ve yayılan ısı olarak düşünürsek (Öngen ve Aysal, 2004) bu parametrelerin ergiyik içinde farklı kısımlarda farklılık arzedebilmesinden dolayı oluşacak minerallerin nüvelenmesi ve kristal yüzeylerinin oluşumu direkt olarak etkilenecektir.

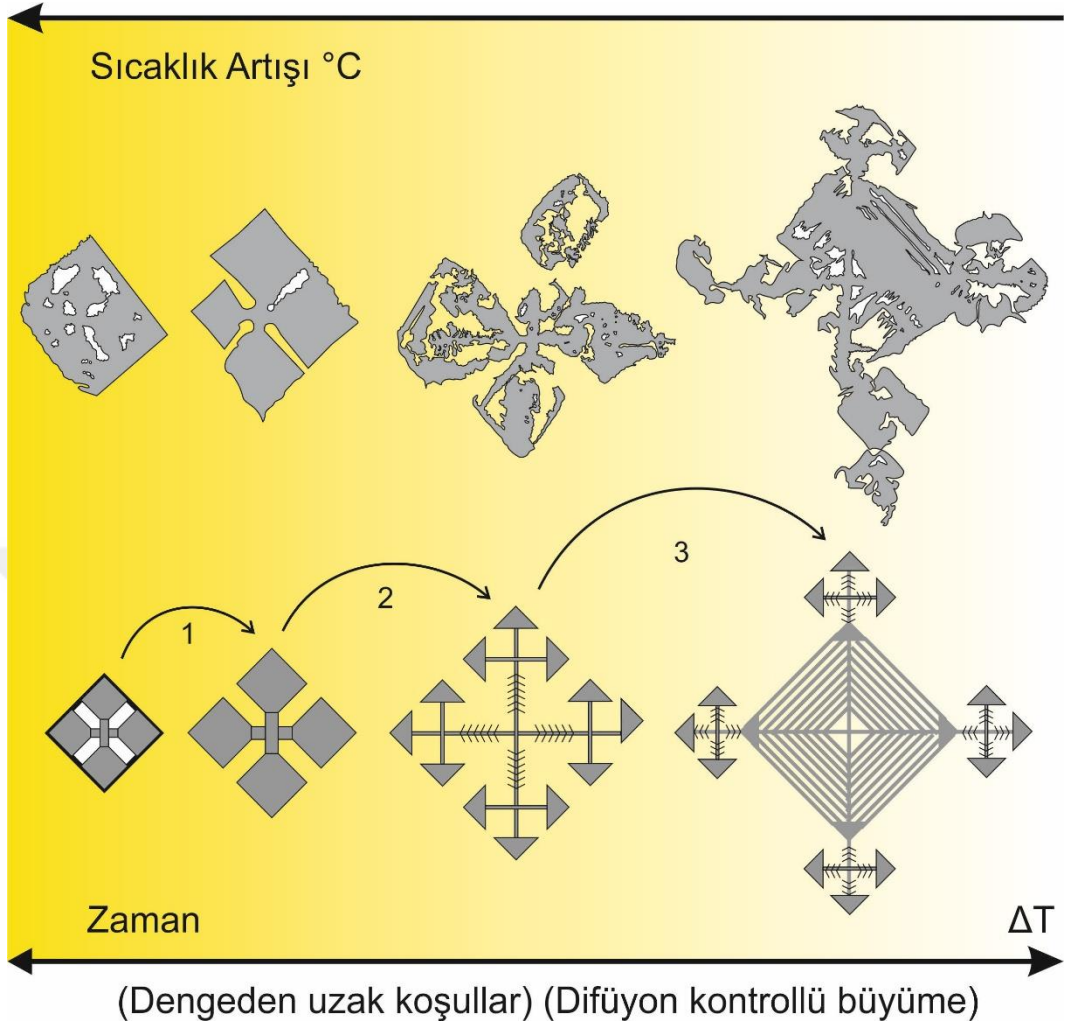


Şekil 4.24: Dereköy antik bakır madenindeki cürufların ince kesit mikrofotoğrafları. a-b: Dendritik yapılı diyopsit mineralleri, c-d: Mızrak şekilli diyopsit mineralleri.



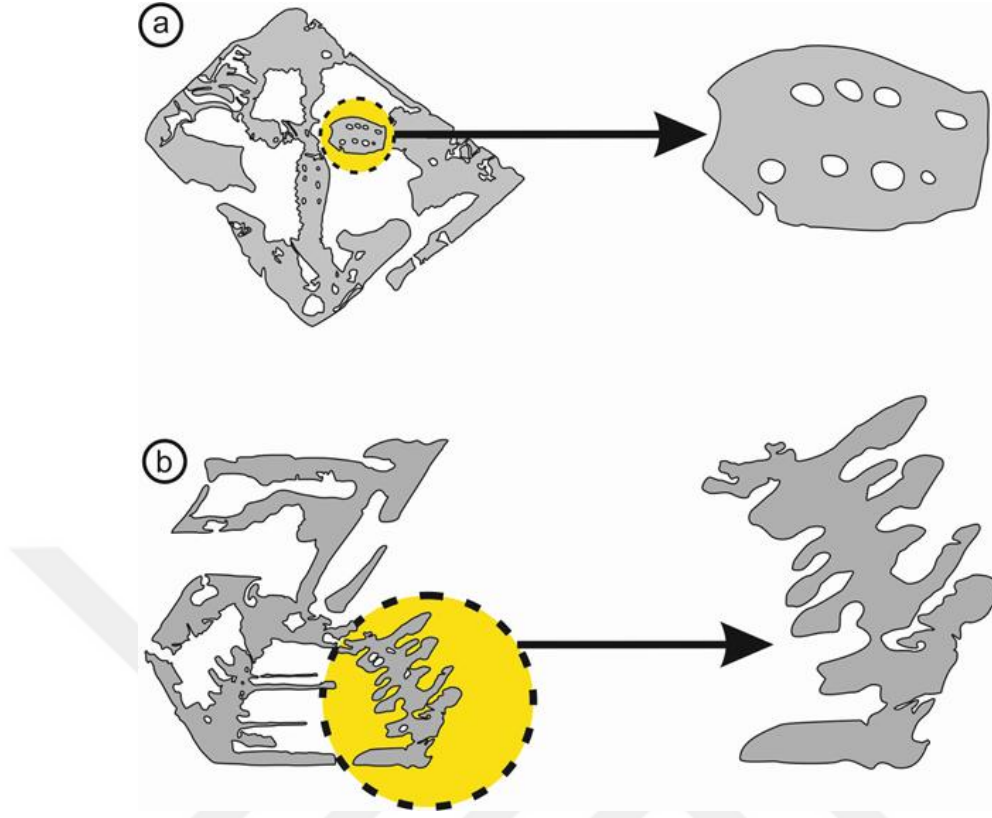
Şekil 4.25: Dereköy antik bakır madenindeki cürufların ince kesit mikrofotografaları. Bir merkezden itibaren ışınsal olarak büyüyen diyopsit mineralleri (a-b) ve Yarı dentritik diyopsit mineralleri (c-d).

Titanomagnetit minerallerinin de bu ani sıcaklık değişim koşullarından etkilenerek kristal morfolojilerinin iskelet yapılı olarak geliştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.26). İskelet yapılı mineraller daha önce farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Hem parlak kesit hem de petrografik ince kesit çalışmalarında tespit edilen iskelet yapılı titanomagnetit minerallerinin habitus gelişimi taslak olarak özetlenmiştir (Şekil 4.26, 4.27).



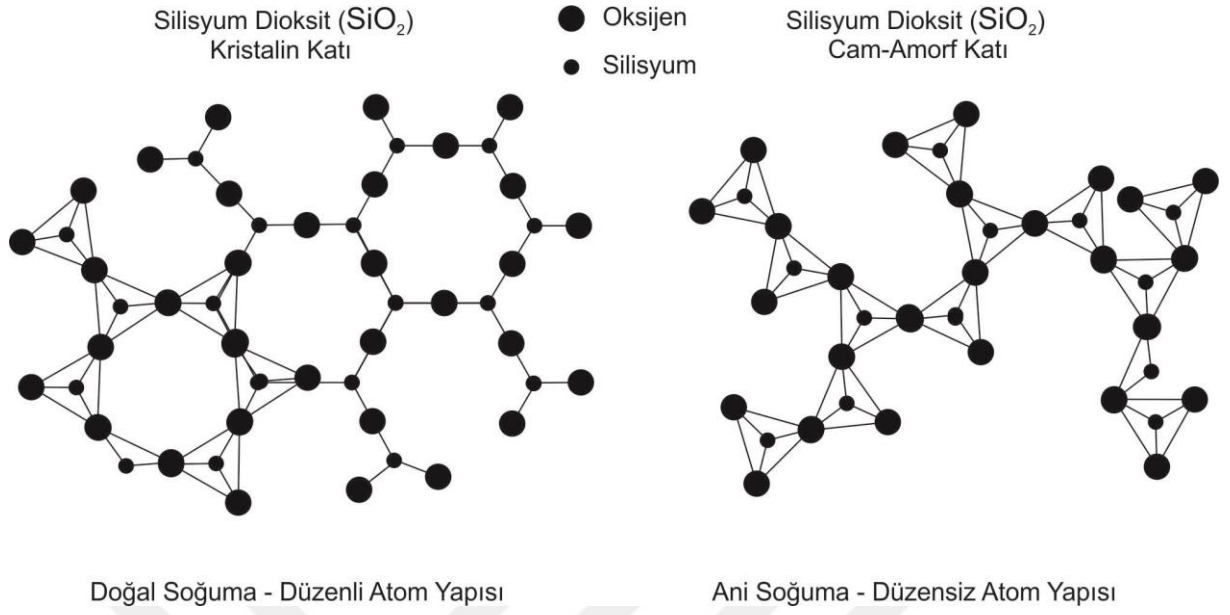
Şekil 4.26: Ani soğumaya (undecooling) bağlı olarak gelişen titanomagnetit minerallerinin kristal habitus evrimi.

Nüvelenme tamamlandıktan sonra soğumanın hızlı olması sebebi ile kristaller, bir merkezden birbirine dik koları ayrılarak haç şeklinde gelişmektedir. Kristallenmenin ilerleyen evresinde ise haç kollarının uçlarında ok başları gelişmektedir. Habitüs evrimi içinde kollar önce genişlemekte ve sonrasında bölünmeler ile kollar içinde sıralı olarak dizilen halkalar oluşmakta (Şekil 4.34, a) ve halkalar parçalanarak kollar arasında yaklaşık 45° açı ile gelişen ikincil kolar (Şekil 4.34, b) oluşmaktadır. Bu morfolojik kristal gelişimi tamamlandıktan sonra, ok başlarından itibaren setler halinde kristal gelişimi yine devam etmektedir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27: Soğuma hızı ve ani soğuma (undercooling) derecesinin artmasına bağlı olarak magnetit minerallerinin haç kollarından a) Açılmaların başlaması, b) Açılan kolların rekabet halinde büyümeye başlaması.

Kayaçlarda, kristallenme derecesine, kristal büyüklüğüne, kristallenme hızına ve kristallenme şekline göre çeşitli dokular gelişir. Bu dokulara bakarak kayacın yaşadığı süreci anlayabiliriz. Aslında maddeler katı, sıvı, gaz halinde bulunsalar da kendilerine has özelliklere sahip atomlardan oluştukları için bünyelerinde aynı atomlar yer alır. Yoğunluğun düşük olmasından dolayı gazlardaki atomlar arası mesafe büyüktür. Sıvılarda ise atomlar birbirine daha yakındır ve her yönde rastgele dizildikleri için sıvıların kalıcı bir şekilleri yoktur. Sıvılar, içinde bulundukları kabın şekli değiştiğinde, kabın duvarlarına bağlı olarak yeniden şekil alır. Cam gibi malzemelere ise “amorf” veya aşırı soğutulmuş sıvılar denir (William ve diğ., 2001). Çünkü bunlar katılaşmış “sıvılar”dır ve atomlar bir sıvıda olduğu gibi rastgele bir düzende bulunduğundan belirli bir atomik yapıları yoktur (Begeman, 1968), (Şekil 4.28).

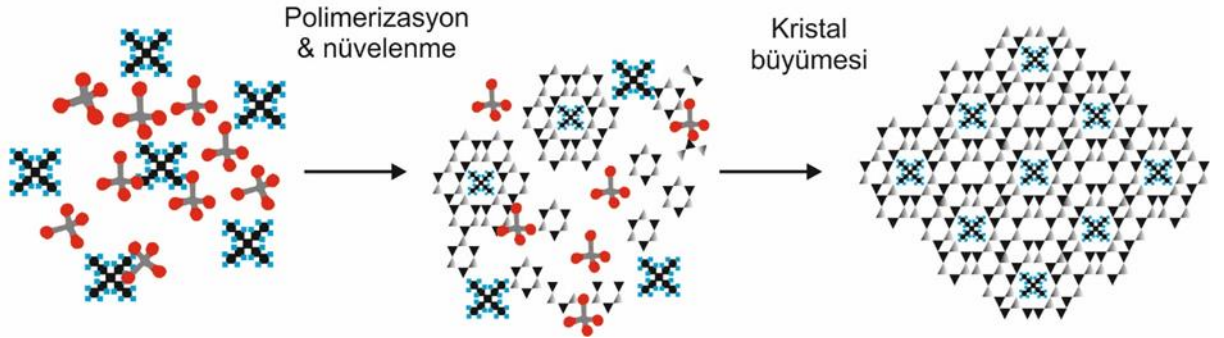
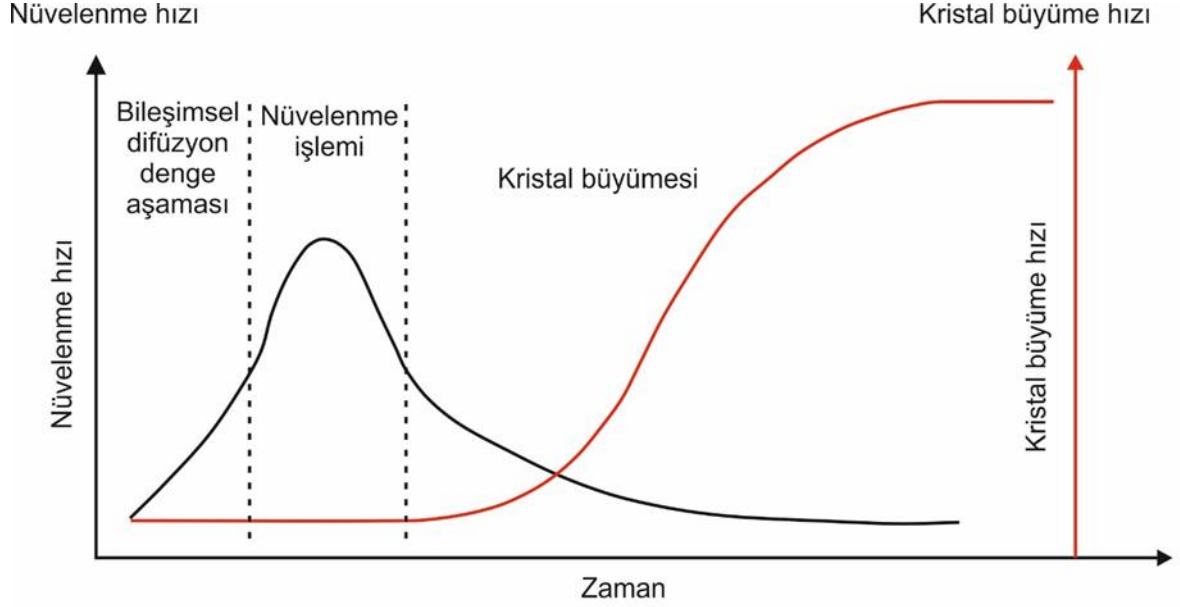


Şekil 4.28: Kristalin ve amorf silisyum dioksitin fiziksel yapısının karşılaştırılması (William ve diğ., 2001 den değiştirilmiştir).

Tüm katı metaller ve bir çok diğer malzemeler doğada kristalin olarak bulunur ve katılaşma sonucunda kendilerini belirli bir geometrik düzene sokarlar. Demir gibi bazı katı malzemeler, farklı sıcaklıklarda bir den fazla kafes yapısına sahip olabilirler. Bu tür değişikliğe allotropi denir. Birkaç kristal formda bulunabilen herhangi bir malzeme, allotropik veya polimorfik olarak bilinir ve böyle bir materyal, her kafes yapısının karakteristiğine göre farklı özelliklere sahiptir. Oda sıcaklığında demir, hacim merkezli kübik kafes yapısına sahiptir ve alfa demir olarak adlandırılır. Demir yaklaşık 1670 °F nin üzerinde ısıtıldığında, yapısı yüzey merkezli bir kafes yapısına dönüşür ve gama demiri haline gelir. Kristal formlarındaki bu değişiklik, maddenin elektriksel özelliklerini ve ısı emilimini önemli ölçüde değiştirmektedir (Begeman, 1968). Bu sebepten dolayı katı bir malzemenin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması konusunda, katı malzemenin bir ergiyikten itibaren katılaşma sürecine etkiyen parametreleri dikkate almak önem arz etmektedir.

Kayalarda ötektik sıcaklıktan itibaren solidus eğrisine kadar yavaş soğuma neticesinde atom ve iyonların yan yana gelmesi ile nüve oluşmaya başlar, ancak nüvelerin büyük çoğunluğu kararlı hale gelemedikleri için, iri kristal haline gelemeyen tekrar çözeltiye karışır. Nüvelenme kritik noktaya geldikten sonra kristal büyümesi başlar ve zaman içinde mineral doğal formuna ve büyüklüğüne ulaşır (Şekil 4.29). Bu sistemde kristallenme ve nüvelenme, sıvı-katı sınırındaki

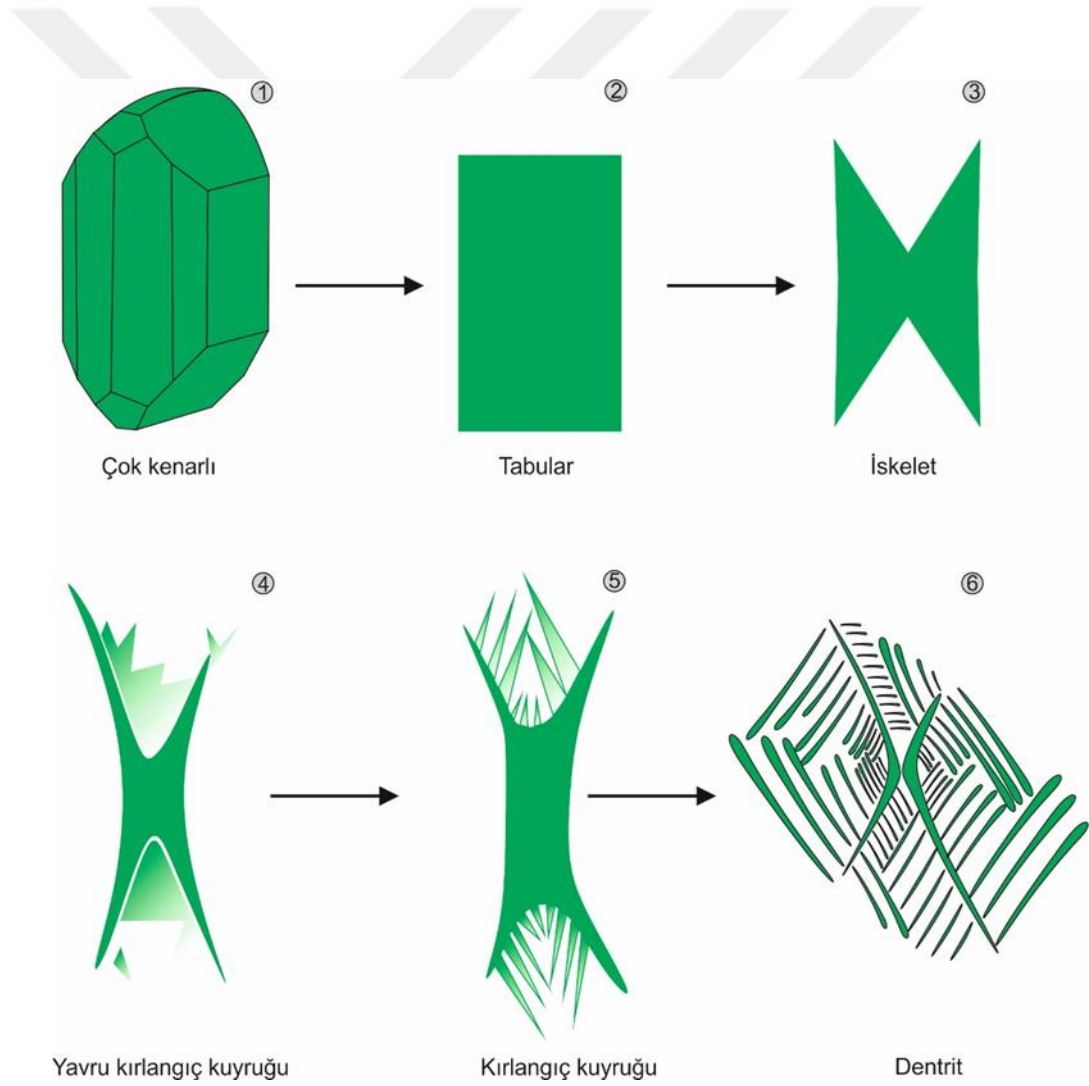
kristallenme sonucu (ısı kontrollü) gelişir, kristal ve/veya mineral taneleri kendilerine özgü kristal şekline ve kristal büyüklüğüne rahatlıkla ulaşarak öz şekilli kristaller oluşur.



Şekil 4.29: Nüvelenme hızı ve kristal büyüme hızının şematik gösterimi (Grand ve diğ., 2015 ten alınmıştır).

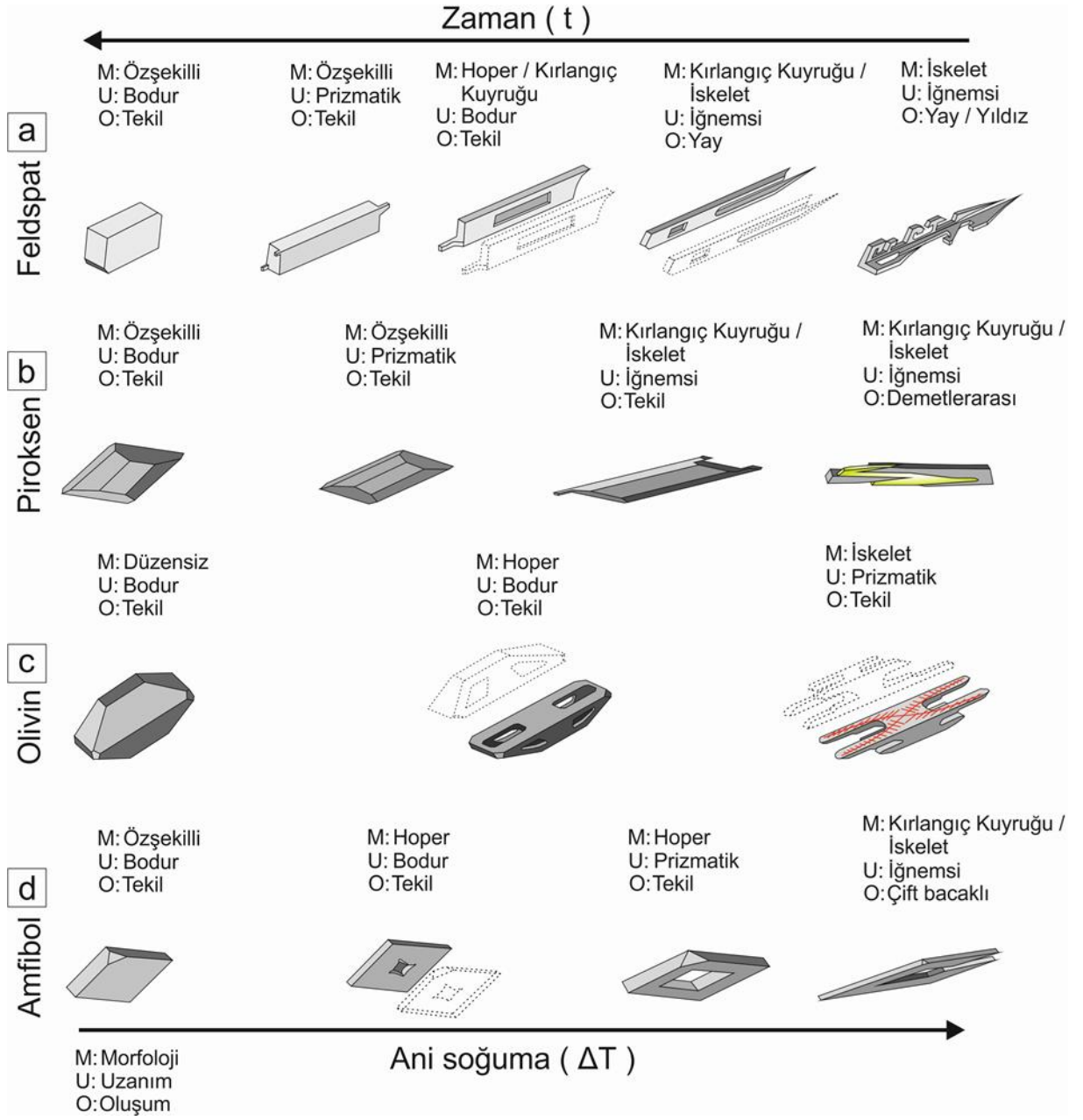
Nüveleşme ve kristal büyümesi ergiyik içindeki artan sıcaklık farkından (ΔT) doğrudan etkilenmektedir. Sıcaklık farkının artması, viskozitenin artmasına ve ilişkili olarak da iyon hareketliliğine yansımaktadır (Öngen ve Aysal, 2001; Faure ve diğ., 2003a; Shea ve diğ., 2013; Welsch ve diğ., 2013).

Yapılan deneysel çalışmalarda soğuma hızı ve ani soğuma derecelerinin ilerleyen evrelerinde nüvelenme ve kristal gelişimini kontrol eden farklı parametreler olduğu tespit edilmiştir (Faure ve diğ., 2003a; Shea ve diğ., 2013; Welsch ve diğ., 2013). Isı kontrollü gelişen bir soğuma sisteminde öz şekilli kristaller, ısı kontrolünün devre dışı kaldığı ani soğuma durumunda, difüzyon kontrollü olarak gelişen iskelet > yavru kırlangıç kuyruğu > kırlangıç kuyruğu > dendrit şekline değişen bir kristal oluşum sırası gözlenir. Difüzyonun da devre dışı kalması durumunda ise (yayılan ısı kontrollü olarak) ısı kaybı olan büyüme yönünde çok hızlı tüy şeklinde kristallenmeler gelişir (Faure ve diğ., 2003a; Öngen ve Aysal, 2001). Kristal habitüslerindeki bu evrimleşme süreci aşağıdaki taslak şekilde özetlenmiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30: Forsteritik olivin kristallerinin soğuma hızı ve ani soğuma derecesinin bir fonksiyonu olarak evrimleşme süreci (Faure ve diğ., 2003' e göre çizilmiştir).

Ani büyüme dokusuna sahip kristaller; sferulitler, komatiitler, yastık yapılı lavlar ve ksenolitler gibi birçok kayaç türünde görülebilmektedir. Bu kayaç türlerindeki ani soğuma dokuları bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Faure ve diğ., 2003a; Shea ve diğ., 2013; Welsch ve diğ., 2013; Longfellow ve diğ., 2011; Nesbitt 1971; Kirov ve Ivanov, 1968; Arndt, 2008; Ichiyama ve diğ., 2007; Bouquain ve diğ., 2009; Faure ve diğ., 2006). Yapılan bu çalışmalarda ani soğumaya konu edilen mineraller daha çok olivin grubu mineraller olmakla birlikte amfibol, piroksen ve feldspat grubu mineraller de bu grupta yer alır (Longfellow ve diğ., 2011). Bu mineraller, kristallenme habitüsleri ile ilgili olarak basınç düşmesi, hızlı soğuma ve ani soğuma derecesine göre farklı sınıflara ayrılabilirler. Aslında bu sınıflar, kristallerin farklı formlara geçiş aşamasındaki evrimleşme sürecini temsil etmektedirler. Hatta yapılan çalışmalarda aynı deneysel koşullar altında, farklı mineral gruplarının farklı mineral formları gösterdikleri tespit edilmiştir (Shea ve diğ., 2013) (Şekil 4.31).



Şekil 4.31: Tek aşamalı soğutma deneylerinde görülen kristal şekillerinin özeti ve a) feldspat b) klinopiroksen c) olivin d) amfibol mineralleri için; ani soğumaya karşılık zamanla habitus evrimleri (Shea ve Hammer, 2013 den alınmıştır).

Faure ve diğ (2003a) tarafından yapılan deneysel çalışmada; başlangıç malzemesi olarak belirli saflıktaki oksitlerden bir cam hazırlanmıştır (51.34 % SiO_2 , 14.14% Al_2O_3 , 17.39% CaO ve 17.11% MgO). Bu oksitler bir agat havanda karıştırıldıktan sonra 24 saat boyunca 1400 °C’da (likidus $\approx$ 1342 °C’dir) platin bir potada eritilmiştir. Farklı soğuma hızları ve ani soğuma safhalarına tabi tutulan bu ergiyik haldeki malzeme, farklı sıcaklık koşullarının

uygulanmasından sonra suda soğutulmuştur. Yaptıkları optik mikroskop çalışmalarında (ΔT) ile zaman (Δt) aralığında gelişen kristal habitüslerinin fotoğraflarını çekmişlerdir.

Bu çalışmaya göre; ($\Delta T = T_{\text{liq}} - T_{\text{quench}}$) $dT/dt \approx 47 \text{ }^\circ\text{C/h}$ tipi bir soğumada nüveleşmenin az ve gelişen kristallerin (kristal adaylarının) büyüme eğiliminde olmasından dolayı, gelişen kristallerin kendi doğal formuna ve büyüklüğüne ulaşarak özşekli olarak kristallenmeyi tamamladıklarını tespit etmişlerdir. $dT/dt \approx 47 - 1890 \text{ }^\circ\text{C/h}$ tipi bir soğumada ani soğuma derecesindeki ($-\Delta T$) artışlara göre kristallerin önce kum saati yapısı kazanarak daha sonra da “iskelet > yavru kırlangıç kuyruğu > kırlangıç kuyruğu > dentrit” şeklinde evrimleştiğini tespit etmişlerdir. Soğumanın hızlanması ile habitüs evrimine ivme kazandıran bir parametre olarak ani soğuma dereceleri ($-\Delta T$), soğuma hızı arttıkça azalan bir eğilim göstermektedir (Tablo 4.1). Örnek vermek gerekirse; 1387°C sıcaklıktan itibaren ($T_{\text{liq}} = 1342 \text{ }^\circ\text{C}$) hızlı soğutulan ergiyikteki iskelet şekli $225 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ile $-\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında oluşurken, 1399°C sıcaklıktan itibaren yavaş soğutulan ergiyikteki iskelet şekli 47°C/h ile $-\Delta T = 186 \text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında oluşmaktadır (Faure ve diğ., 2003). Bu durum aşağıda tablo olarak özetlenmiştir (Tablo 4.1).

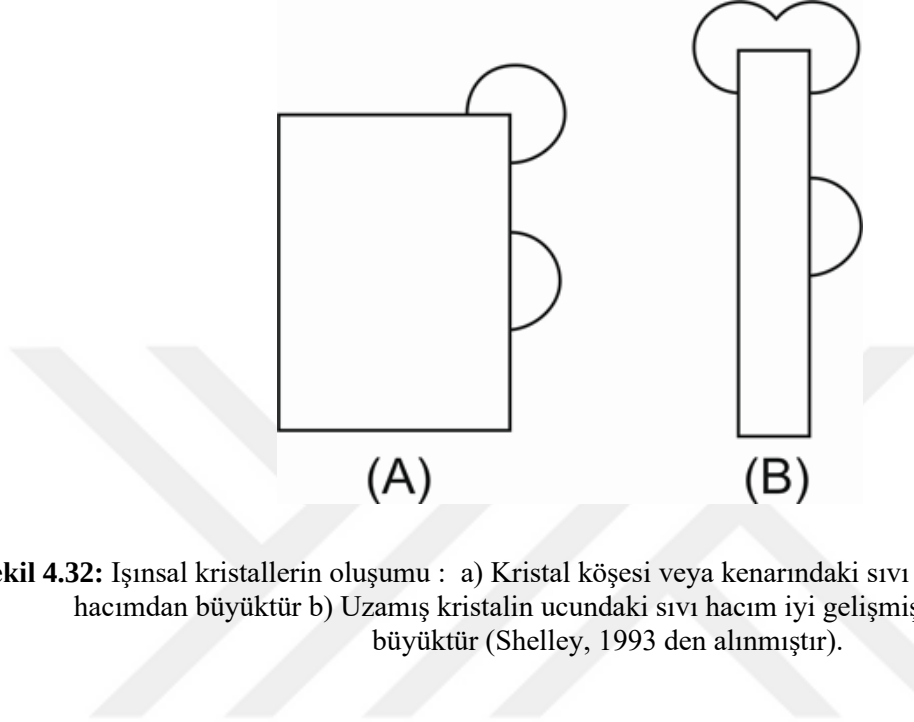
Tablo 4.1: Kristal şekli, soğuma hızı ve ani soğuma derecesi arasındaki ilişki (Faure ve diğ., 2003a dan düzenlenmiştir).

Kristal şekli	Soğuma hızı ($^\circ\text{C} / \text{h}$)	Ani soğuma derecesi ($-\Delta T$)
Özşekli	0 - 47	24 - 116
Tabular	45,5 - 225	44 - 52
İskelet	45,5 - 1890	20 - 186
Yavru Kırlangıç Kuyruğu	361 - 1890	66 - 100
Dentritik	225 - 1890	97 - 356

$T_{\text{liq}} = 1342 \text{ }^\circ\text{C}$

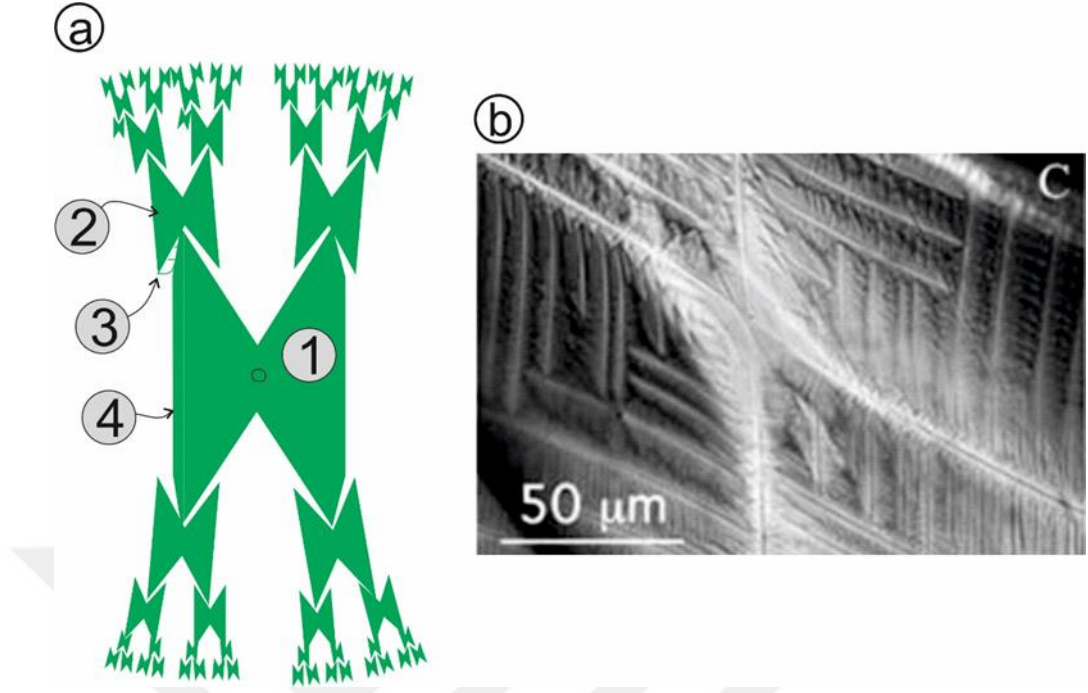
Kırlangıç kuyruğu morfolojisi, üzerinde dendritlerin geliştiği bir kum saati kristali olarak görülebilir (Faure ve diğ., 2003). Kristal yüzeylerinin gelişme aşamasında, kristal üzerindeki enerji çoktan aza doğru köşelerde, kenarlarda ve yüzey ortalarında birikmektedir. İyonik bağlı

kristallerin köşelerdeki atomları çekmesinden dolayı bu yöndeki büyümeleri hızlanır. Bu büyüme sonucunda ise merkezden ışınsal olarak büyüyen dendritler oluşur (Shelley, 1993) (Şekil 4.32).



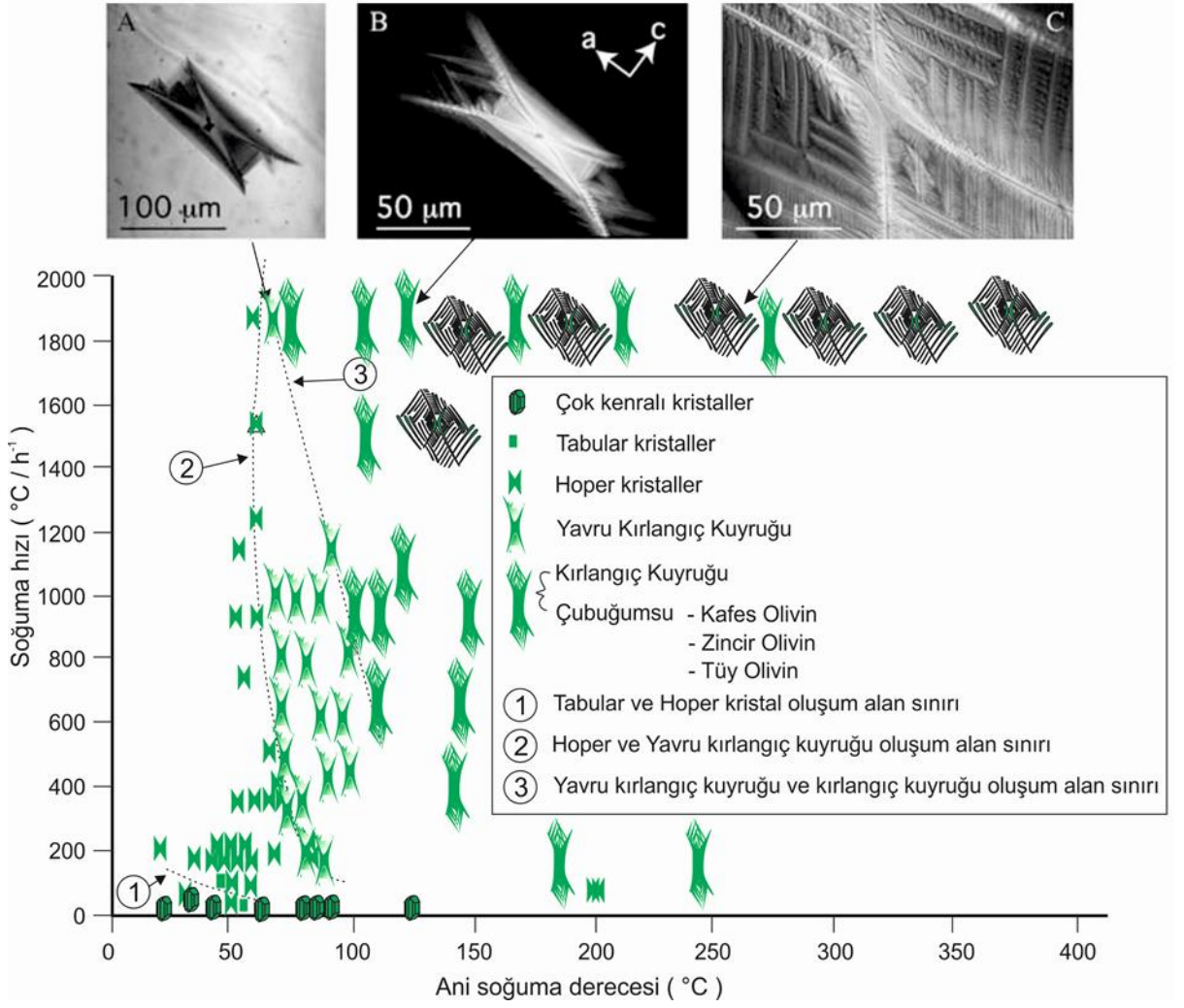
Şekil 4.32: Işınsal kristallerin oluşumu : a) Kristal köşesi veya kenarındaki sıvı hacim yüzeydeki sıvı hacimden büyüktür b) Uzamış kristalin ucundaki sıvı hacim iyi gelişmiş yüzeylerden daha büyüktür (Shelley, 1993 den alınmıştır).

Dendritler, hoper kristal prizmasının köşelerinden itibaren büyürler ve dendritik lifler hafif kavisli olarak gelişirler. Bu durum soğumanın hızlanması ile ana hoper kristalinin ucuna eklenen 2 nolu hoper kristali ile ana hoper kristali arasındaki boşlukta gelişen üst üste büyümelerin ana hoper kristalinin yan yüzeylerinin (4 nolu) gelişmesini engellemesinden ve bu durumun da uç uca eklenen diğer kristallerde de tekrar etmesinden kaynaklanmaktadır (Faure ve diğ., 2003; Shelley, 1993) (Şekil 4.33).



Şekil 4.33: Ana hoper kristali. 2: Hazne kristalinin içinde büyük bir kum saati oluşur ve boşluğun dışına çıkar. Bu büyük üst üste gelişim hoper kristalinin etrafındadır ancak hiç bir zaman onunla temas halinde değildir. 3: Birinci büyük kristalin ikinci üstüste büyümesidir. Bu ikinci nesil ana hoper kristalinin büyümesini engeller. 4: gelişebilecek üstüste büyümelerle rekabet halinde olmayan ana hoper kristal bölgesi (Faure ve diğ., 2003a dan alınmıştır).

Faure ve diğ., (2003a), soğuma hızı ve ani soğuma derecesinin bir fonksiyonu olarak bu habitüs evrimini bir şekil üzerinde göstermişlerdir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere, farklı kristal formları, soğuma hızı ve ani soğuma derecesi eğrileri (Şekil 4.34, 1-2-3) ile ayrılmışsa da bu formlar bazen bu ayırım eğrileri üzerine de düşmektedir. Aynı zamanda ani soğuma derecesinin artırılmasıyla (özellikle 1890°C/h soğuma hızına ulaşıldıktan sonra) yavru kırlangıç kuyruğu, kırlangıç kuyruğu ve dentrit formlarının (Şekil 4.28 - A,B,C) gelişim gösterdiği de görülebilmektedir.

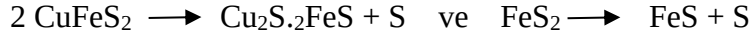


4.1.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları

Cüruf örneklerinin SEM-EDX incelemeleri ile fayalit, magnetit/hematit, titanit, kuvars mineralleri tespit edilmiştir. Piroksen mineralleri ise soğuma hızına bağlı olarak iskelet ve dendritik yapılı olarak gelişmiştir.

Dereköy antik bakır işletmesinde, bakırın ergitilmesi sırasında silis ve demir oksit birleşerek yoğunluğu düşük fayalit fazını oluştururken cevher minerali olarak sülfürlü bakır mineralleri (kalkopirit, kalkosit, kovellin, bornit) ve cevher parajenezinde bulunan pirit mineralleri

ergitildiği için yüksek kükürt içerikli bakır mat ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) oluşumları tespit edilmiştir. Bakır matlarındaki yüksek kükürt oranı dikkat çekmektedir. Ergitmede cevher kaynağı olarak kullanılan kalkopirit (CuFeS_2) bakırın en yaygın sülfür mineralidir ve bileşiminde %35 Cu, %35 S, %30 Fe bulunur.

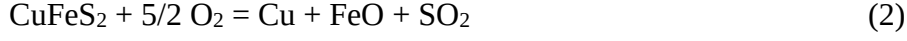


Reaksiyonlarına göre kalkopirit ve pirit ergitildiğinde kalkopiritteki kükürdün $\frac{1}{4}$ ' ü, piritteki kükürdün $\frac{1}{2}$ si uzaklaştırılmış olur. Buna rağmen sistemde hala yüksek oranda kükürt olduğu görülmektedir.

Bakır veya mat tanecikleri cürufun viskozitesine göre belirli yönde akarak metal külçeyi oluştururlar. Metal külçeyi oluşturmak üzere belirli yönde akarak bir arada birikebilmek için yeterli süreyi bulamazlar ise cüruf içinde asılı kalarak bakır kayıplarını oluştururlar. Bakır işletmelerinde, ergitme aşamasındaki bakır kayıpları (cüruf içindeki) bir problem olarak günümüzde hala devam etmektedir (Chamveha, 2009; Sridhar, 1997; Ruşen 2012).

Dereköy antik bakır işletmesinde kullanılan cevherler skarn tipi cevherleşme ürünüdür. Bu işletme ve cevherleşmeden alınarak jeokimya analizi yapılan cüruf ve cevher örnekleri yüksek demir bileşimine sahiptir. Cevherlerden izabe işlemleri sırasında Fe ve S ün oksitlenmesi ile Cu' ca zengin sülfürlü sıvı bir faz oluştuğu düşünülmektedir. Fırınlarda ateşi harlamak için üfleçler aracılığı ile üflenlen hava aynı zamanda reaksiyonlarda oksitleyici işlevi görür. Bu sayede çoğunlukla oksitli ve sülfürlü olarak bulunan bakır mineralleri oksitlenerek sülfürlü bileşenler halinde ayrılır. Bu işlem, taş havanlarda dövülerek hazırlanan bakırca zengin ürünün ilkel fırınlarda ergitilmesi sonucu Fe-S nin oksitlenerek ayrılması ve bakırca zengin bir fazın ortaya çıkmasıdır. Bu sırada oksitli ve sülfürlü olarak bulunan bakır ise Cu_2S (Kalkosit), CuS (Kovellit) gibi sülfürlü bakır minerallerine dönüşür.

Fırın içinde gerçekleşecek olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Sohn 2014, Rüşen 2017);



Bu arada cürufun esas matriksini ise kompleks bir silikat oluşturmaktadır. SiO_2 nin FeO ile reaksiyona girmesi ile Fe_2SiO_4 (fayalit) oluşur.

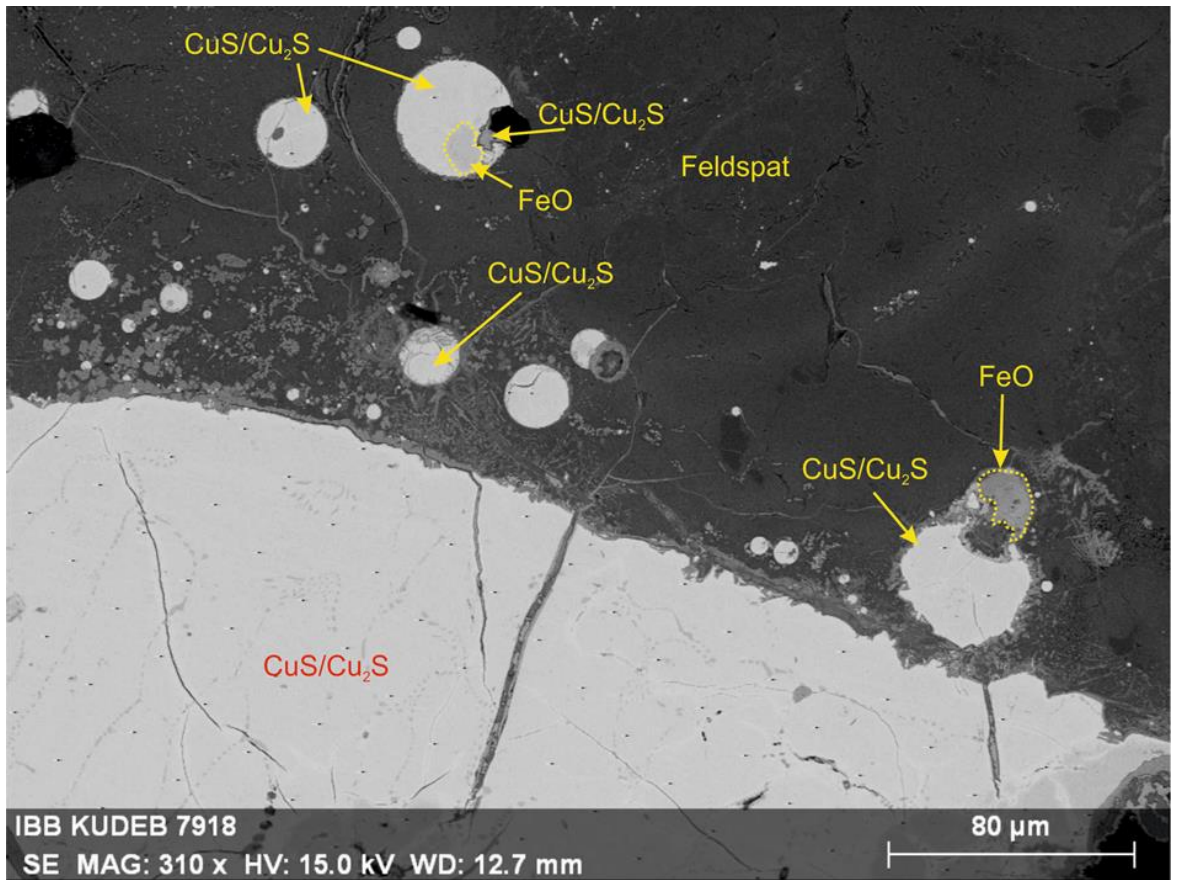


Bakır üretimi sırasında, izabe işlemleri ile Cu-Fe-S ürünüde bulunan S ve Fe oksitlenirken Cu bakımından zengin sülfürlü ayrı bir sıvı faz üretilir. Oksitleyici olarak O_2 bakımından zengin hava kullanılır. Cu izabesi sırasında şarj içinde olası oksit, sülfür veya sülfat halinde bulunan Cu'nun tamamı Cu_2S haline dönüştürülür (Sohn 2014, Rüşen 2017).

Dereköy antik bakır işletmesindeki izabe işlemleri ilkel yöntemlerle yapıldığı için üretim aşamasında kullanılan cevher hazırlama yönteminin belirli bir standardı bulunmamaktadır. Bu sebeple; her bir ergitme de kullanılan öğütülmüş cevher boyutu, cevherin kavrulma derecesi, fırının ısı derecesi, cevherin fırına yerleştirilme düzeni ve ergitme işini yapan çalışanların ustalık becerisi elde edilecek olan metal külçenin kalitesini ve cürufa karışan metal kayıplarını etkilemektedir. Bu bağlamda, Dereköy antik bakır işletmesinden farklı cüruf örnekleri toplanmış ve SEM-EDX analizleri yapılarak cürufların genel yapısı incelenmiştir.

Şekil 4.35 de bir granit parçasının içine sızmış ve hamur kısmı feldspat olan cüruf içinde yaklaşık 400 mikron büyüklüğünde bir bakır matı ($\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$) yer almaktadır. Granit parçası

ergidiği için matlar feldspatik bir hamur içerisinde yeralmaktadır. Ana bakır matına yönelmiş olan 1-20 mikron boyutunda irili ufaklı bakır kürecikleri yer almaktadır (Şekil 4.35). Oksitli bakır bileşenlerin sülfürlü bileşenlere dönüşmesi sonucu ise genellikle kenar zonlarda çeper şeklinde FeO bileşenleri yer almaktadır (Şekil 4.35). SEM-EDX çalışmalarıyla saptanan sülfürlü bakır fazları, metalurjik işleme tabi tutulan malzemenin sülfürlü mineraller içerdiğini açıkça göstermektedir.



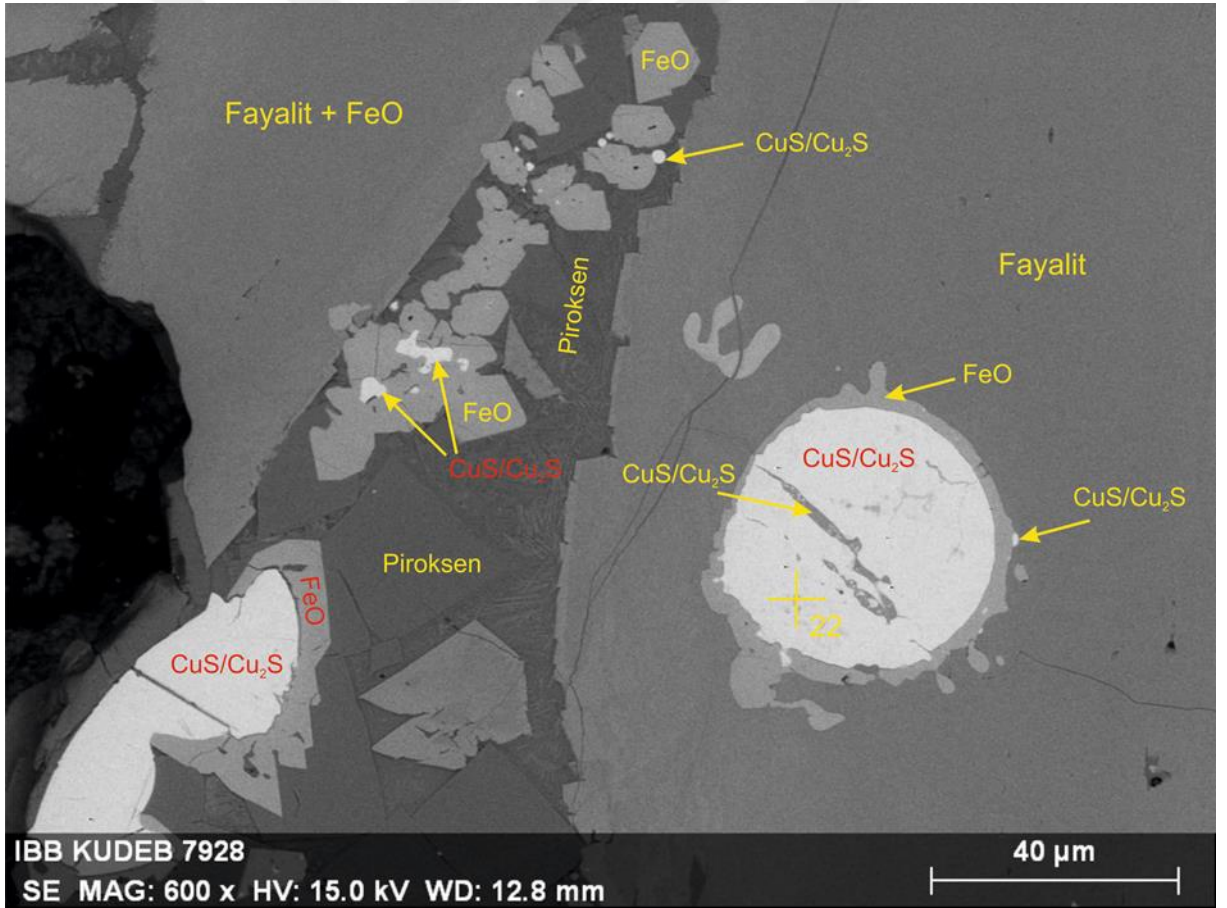
Şekil 4.35: Backscatter elektron mikroskop fotoğrafında yarı ergimiş granit parçası içine enjekte olmuş cüruf ve cüruf içinde askıda kalan bakır ve demir bakımından zengin bakır matları görülmekte.(Cu₂S-FeS). Örnek No: Dr-4-1.

Tablo 4.2: Dr-4-1 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.

ÖlçümNo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	NiO	ZnO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Co	Cu	Toplam
1	4,48	1,53	0,15		0,09	0,06	12,6		0,03	0,39			37,74	0,12	41,1	100,01
2	3,48	1,11	0,17	0,2	0,06	0,06	45,8			0,14			43,14	0,38	3,36	99,98
3	10,12	3,66	0,62		0,38	0,41	3,2		0,29	0,09		0,29	20,23	0,1	58,68	99,97
4	56,63	23,42	0,62	6,22	1,78	5,99	2,25	0,04	0,12		0,03	0,13	0,82	0,01	1,46	100,01
5	68,4	14,59	0,88	4,42	4,78	0,83	3,46	0,16		0,22	0,02	0,12	0,45	0,04	1,16	100
6	0,92	0,31	0,11				14,97		0,21	0,9	0,13		37,61	0,16	43,04	100
7	3,29	0,99	0,11		0,09		11,99		0,09	0,69			38,6	0,27	41,64	100,01
8	2,61	0,79	0,11				14,21		0,07	0,74	0,05		35,57	0,25	43,75	99,99

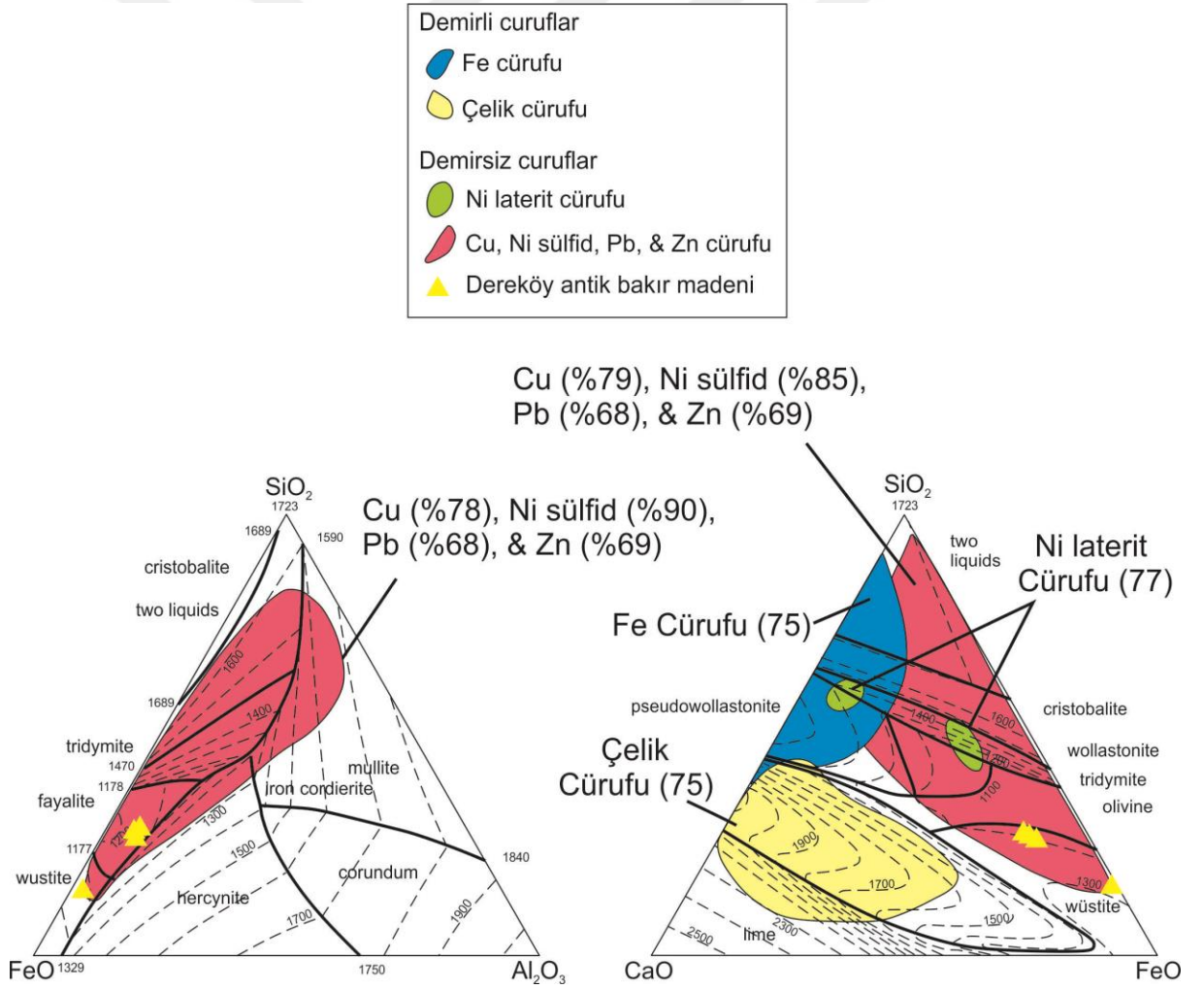
Tablo 4.2. de verilen analiz sonuçlarına göre demirli sülfür (1,2,3,6,7,8,) ile Ca ve Na aluminosilikat varlığı (4, 5) açıkça görülmektedir. Co, Zn, Ni, Fe bakırsülfürlü fazda zenginleşirken Mg, K, Q, Ti, Mn, P silikatlı cüruf fazında zenginleşme eğilimi göstermektedir.

Cüruf fayalitik bileşimdeki hamurdan oluşmakta ve bu hamur içinde daha geç evreye ait piroksenler yer almaktadır. Ayrıca dinlenme sırasında metal külçeye ulaşmak için yeterli süreyi bulamadıkları için cüruf içinde katılaştan, boyutları 1-40 mikron arasında değişen bakır kürecikleri mevcuttur (Şekil 4.36). Bu kürecikler içindeki muhtemel genleşmelerle oluşan kırık ve çatlaklar yine kükürtlü bakır bileşenlerince doldurulmuştur. Bakırlı bileşenleri ise $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$ reaksiyonuna göre oluşan FeO (Wustit) çeper şeklinde sarmaktadır.



Şekil 4.36: Bakır cürufları içinde askıda kalan bakır ve demir bakımından zengin bakır matları geç evre oluşumu şeklinde, ani kristallenmeye maruz kalmış piroksen mineralleri ve fayalitlik hamur.(Cu_2S -FeS). Örnek No: Dr-12.

Dereköy Antik Bakır madenine ait cüruf örneklerini Levin, (1964) ve Piatak, (2014) tarafından farklı cüruf türlerinin mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini inceleyerek yaptığı üçlü diyagramlardan SiO_2 - FeO - Al_2O_3 uç üyelerine göre sınıflandırdığımızda wüstit ve fayalit alanlarına düşmektedir (Şekil 4.37). SiO_2 - CaO - FeO uç üyelerine göre sınıflandırdığımızda ise yine wüstit alanlarına düşmektedir. Bu durum, incelenen cüruf örneklerinin hamur bileşimi olarak fayalit ve demirli bileşenler açısından zengin olması sebebi ile wüstit içerikli olduğuna işaret etmektedir. Yine bu diyagramlara göre ergime sıcaklıklarının 1100 - 1300 °C sıcaklık aralıklarında olduğu görülmektedir. Uç üyelerle yapılan sınıflandırma SEM-EDX analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

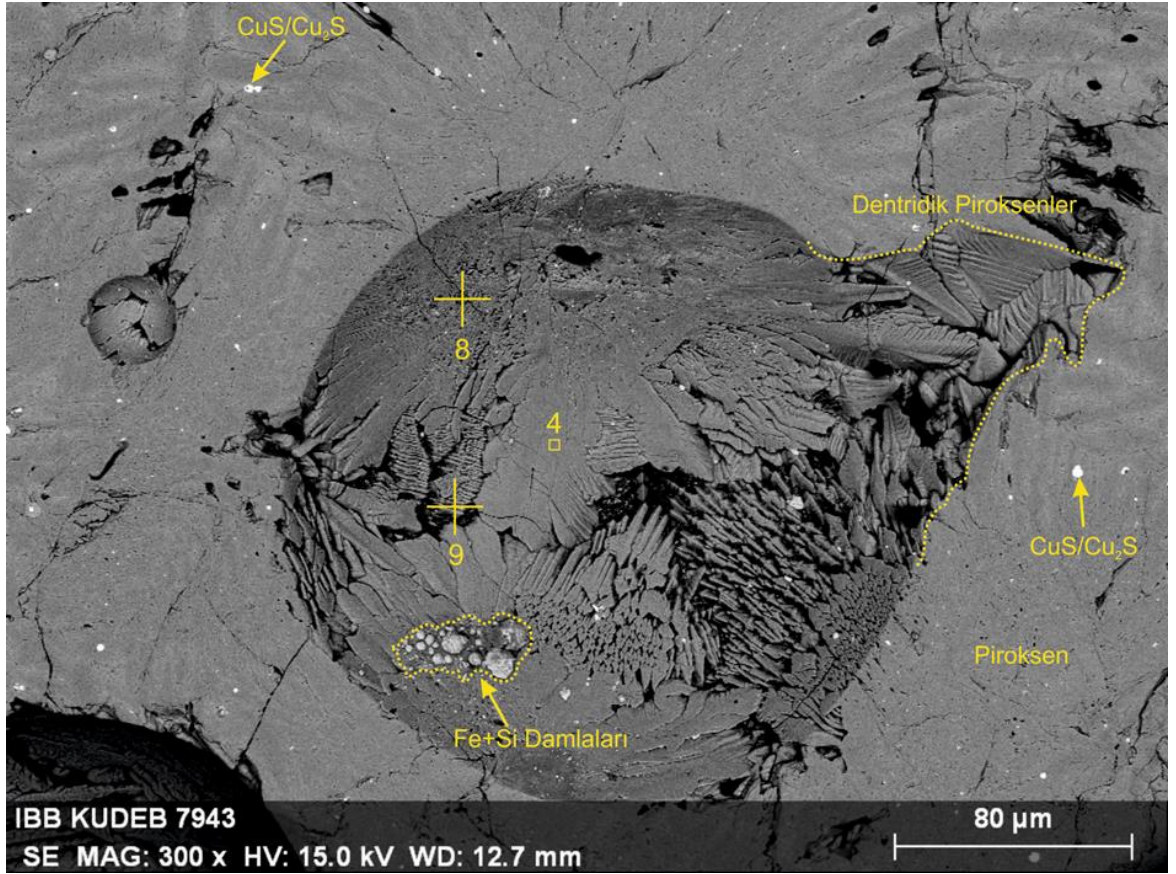


Şekil 4.37: Dereköy antik bakır madenine ait cürufların kimyasal dağılımı. SiO_2 - FeO - Al_2O_3 ve SiO_2 - CaO - FeO üçlü diyagramı (Levin, 1964; Piatak, 2014).

Tablo 4.3: Dr-12 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).

Ölçüm No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	NiO	ZnO	Cr ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Co	Cu	Toplam
1	3,65	0,25	0,84			1,23	7,34		0,25	0,91		0,07	0,04	30,07	0,21	55,13	99,99
2	6,18	1,2	1,43			1,86	81,99	0,08		0,21	0,11			1,7	1,24	4	100
3	30,34	0,61	8,12	0,19	0,05	8,28	49,61				0,05	0,39	0,04	0,39	0,58	1,33	99,98
4	6,51	3,56	0,69	0,16	0,06	2,3	82,71	0,43	0,16	0,27	0,05		0,01	0,34	1,34	1,42	100,01
5	29,13	1,08	0,97	0,21	0,17	14,15	51,04		0,07	0,44	0,04	0,14	0,15	0,37	0,72	1,32	100
6	6,95	1,27	0,86	0,01		2,26	85,48	0,14		0,03	0,01			0,38	1,28	1,34	100,01
7	6,8	4,47	1	0,06		2,3	82,18	0,79		0,05				0,34	1,15	0,86	100
8	35,74	6,84	1,2	0,23	0,11	19,08	33,49	0,15		0,34			0,44	0,4	0,61	1,36	99,99
9	37,08	6,97	1,11	0,01	0,16	19,79	31,66	0,03			0,06		0,32	0,47	0,35	1,98	99,99
10	6,68	4,45	0,62		0,08	2,39	78,85	0,67		0,17	0,03		0,01	1,44	1,17	3,44	100
11	3,96	0,6	0,65			1,19	7,59		0,08	0,7			0,04	31,13	0,14	53,91	99,99
12	29,93	0,73	7,57	0,06	0,09	8,38	50,39		0,14	0,21		0,37		0,37	0,5	1,26	100
13	5,34	0,23	1,26			1,68	12,38		0,12	0,69				28,09	0,22	49,97	99,98
14	4,65	0,69	0,69		0,01	1,51	13,2		0,15	0,64	0,06	0,01	0,01	28,13	0,39	49,85	99,99
15	4,43	0,65	0,68			1,54	14,31		0,33	0,79				29,5	0,27	47,5	100
16	28,14	6,54	0,83	0,07	0,12	14,46	45,27	0,27	0,01	0,45	0,12		0,44	0,69	0,48	2,09	99,98
17	5,43	0,63	0,7			2,06	18,94		0,19	0,89	0,01		0,01	30,7	0,43	40,02	100,01
18	37,33	8,07	0,84	1,04	2,82	15,11	31,33	0,06		0,03	0,06	0,2	0,67	0,71	0,3	1,37	99,94
19	36,95	8,04	0,68	0,52	1,36	17,27	31,7	0,06	0,28	0,25	0,01		0,55	0,52	0,31	1,47	99,97
20	35,73	6,98	0,71	0,85	2,7	14,17	35,28		0,17	0,04	0,04	0,11	0,55	0,59	0,35	1,72	99,99
22	4,22	0,26	0,61			1,5	8,82		0,17	0,64		0,03		29,19	0,11	54,42	99,97

Analiz sonuçlarına göre cürufta kalsit, kuvars, dolomit, pirit, kalkopirit, az K-feldspat ve kil mineralleri yer almaktadır. Ölçümü yapılan noktaların kimyasal bileşimlerine göre 1: Bakırsülfür, 2: Demiroksit, 3: Fe-Silikat, 4: Demiroksit, 5: Piroksen, 6-7: Demiroksit, 8-9: Piroksen, 10: Demiroksit, 11: Bakırsülfür, 12: Fayalit, 13-14-15: Bakırsülfür, 16: Fayalit, 17: CuFeS, 18-19-20: Piroksen, 21: Bakırsülfür olduğu düşünülmektedir (Tablo 4.3). Demir ile kobalt arasındaki yüksek pozitif korelasyon, cevherde kobaltlı piritlerin yer aldığını göstermektedir.



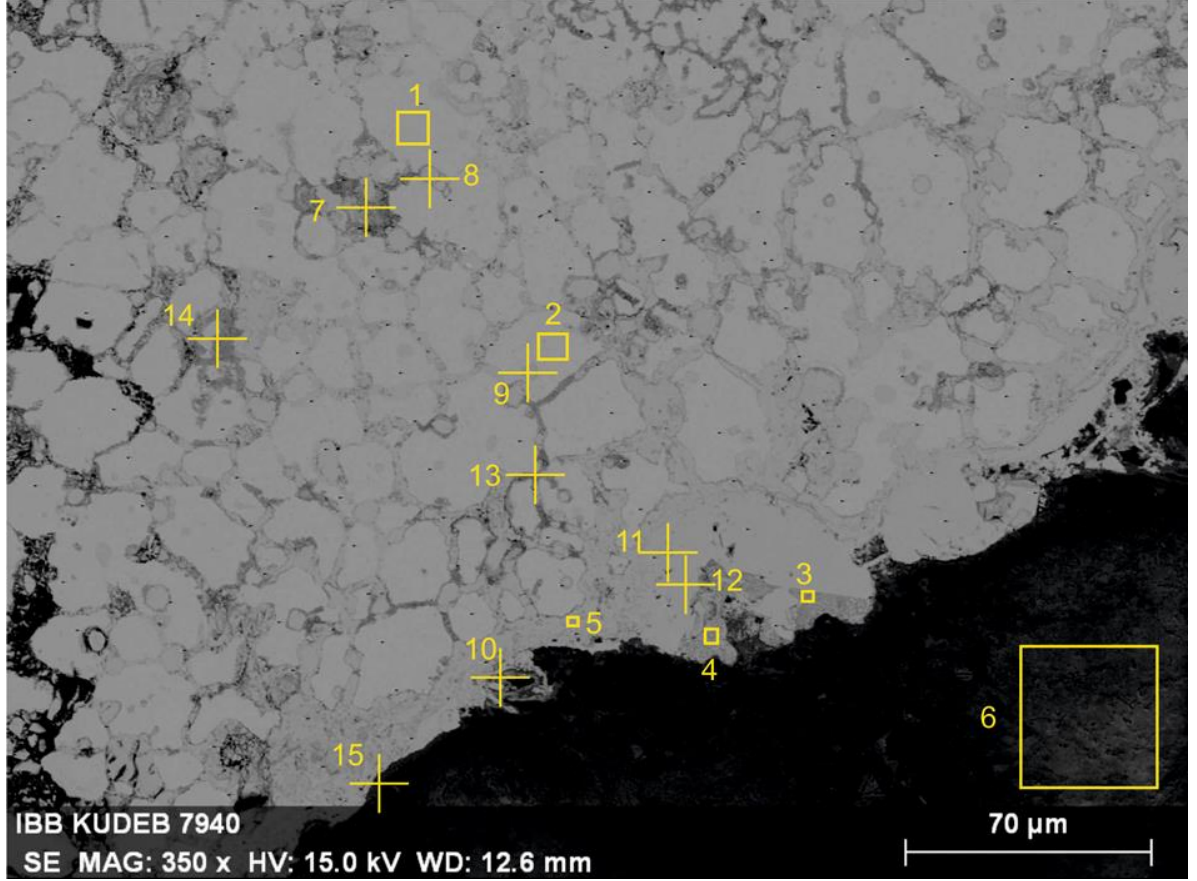
Şekil 4.38: Ani soğuma sonucu dendritik yapılı gelişmiş piroksen mineralleri ve ara boşluklarında gelişmiş demirce zengin matlar. Örnek No: Dr-13.

Şekil 4.38 de cüruf hamuru tamamen piroksenden oluşmakta olup nadiren ara boşluklarda Fe + Si'li kürecikler yer almaktadır. Piroksenler cürufların ani soğumaya maruz kalmasından dolayı kristal yapıları dendritik olarak gelişmiştir (Şekil, 4.38). Piroksen minerallerinin dendritik olarak büyümeleri soğuma yönünde gerçekleşmektedir.

Tablo 4.4: Dr-13 nolu cüruf örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).

Ölçüm No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	NiO	ZnO	Cr ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Co	Cu	Toplam
1	44,9	8,73	4,36	0,39	0,48	18,91	20,48	0,33	0,02	0,1		0,3	0,2	0,13	0,24	0,07	99,64
2	40,94	12,43	0,47	1,44	3,07	6,93	32,16	0,11		0,08		0,36	0,32	1	0,4	0,1	99,97
3	44,67	9,28	4,34	0,59	0,49	17,43	21,06	0,31	0,14	0,11	0,07	0,51	0,28		0,15	0,3	99,97
4	42,87	8,13	4,21	0,25	0,24	19,23	23,62	0,42		0,09		0,35	0,13		0,25	0,04	99,92
5	7,88	3,97	0,4		0,12	1,53	76,79	0,06	0,02	0,66	0,17			1,19	0,87	6,63	100,29
6	10,34	4,33	0,19		0,16	1,44	75,87	0,04	0,17	0,05	0,03	0,2		0,15	0,8	6,22	99,99
7	2,65	0,55	0,4			1,03	18,03	0,11	0,35	0,38	0,1	0,11	0,02	40,36	0,3	34,35	98,88
8	47,22	35,99	1,14	0,71	9,26	1,59	3,6	0,22	0,14		0,02		0,02		0,07	0,01	99,99
9	44,5	6,5	1,87	0,38	0,2	17,19	27,79	0,29			0,08	0,33	0,18		0,2	0,26	100
10	2,32	0,55	0,2			0,77	16,68		0,22	0,3	0,03		0,06	41,1	0,25	36,15	100
11	6,37	2,18	0,28	0,15	0,24	1,9	86,28			0,03	0,1			0,3	0,9	1,24	99,97
12	45,17	8,28	4,37	0,42	0,2	17,71	22,79	0,31				0,19	0,26		0,15		100,01
13	45,07	9,65	1,87	0,81	0,87	15,33	24,26	0,34	0,6	0,15		0,44	0,38	0,16	0,2	0,1	100,48
14	43,68	4,32	1,46	0,08	0,14	18,32	30,59	0,26			0,35	0,35			0,24	0,4	100,19
15	42,16	8,54	2,51	0,47	0,93	16,27	27,29	0,36	0,02	0,01		0,32	0,01	0,19	0,38	0,49	100

Ölçümü yapılan noktaların kimyasal bileşimlerine 1-2-3-4: Piroksen, 5-6: Demiroksit, 7: Bakırsülfür, 8: K-feldspat, 9: Piroksen, 10: Bakırsülfür, 11: Demiroksit, 12-13-14-15: Piroksen olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.39: Dereköy antik bakır işletmesinde döküm olarak elde edilmiş elementel bakır örneğinin SEM-EDX analiz görüntüsü.

Dereköy antik bakır işletmesinde elde edilen döküm bakırın SEM-EDX analiz sonuçlarına göre en düşük ve en yüksek bakır (Cu) değerleri sırasıyla % 63 ve % 94 tür (Tablo 4.5) ve ortalama olarak % 84,3 Cu değerine sahiptir. Ölçülen noktalarla ilgili tablo aşağıda verilmiştir.

Cevher parajenezinde kalkopirit, kovellit, pirit gibi sülfür minerallerinin olduğu bir cevher karışımının ergitilmesi sonucu elde edilecek bakır matının en az % 38 Cu bileşiminde olması beklenir. (Cankut, 1973). Bu yüzde (% 38 Cu) dikkate alındığında, kükürtün tamamına yakını sistemden uzaklaştırılmalı ki elde edilen külçenin ortalama % 94 Cu bileşimli olması sağlansın.

Tablo 4.5: Dereköy antik bakır işletmesinde döküm olarak elde edilmiş elementel bakır örneğine ait SEM-EDX ölçüm sonuçları (%).

Ölçüm No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	NiO	ZnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Ag	Co	Cl	Cu	Toplam
1	0,55	0,28	0,96				5,29		0,24	0,69	0,05	0,07			0,03	91,7	99,99
2	0,57	0,39	0,96						0,13	0,88	0,01	0,68	0,12	0,02		90,92	94,8
3	5,85	1,08	0,82		0,09		0,72		0,1	0,62	0,14	1,67	0,08	0,07	0,16	88,43	99,98
4	4,48	1,18	0,68		0,09	0,12	0,6		0,36	0,92	0,09	0,81	0,15	0,13	0,24	89,76	99,85
5	2,16	0,88	0,72		0,04	0,02	1,03		0,18	0,73	0,3	0,1	0,37		0,41	92,92	100
6	78,22	9,98	0,83	3,24	3,58	0,38	0,35	0,31			0,38	0,07	0,5		0,15	1,25	99,88
7	0,96	0,26	1,14		0,06	0,08	2,75	0,05	0,16	0,86	0,11	0,51	0,16	0,01	0,12	92,7	99,93
8	0,31	0,19	0,17				0,32		0,29	0,55	0,05	33,94		0,02		63,33	100
9	0,4	0,09	0,16				0,47		0,07	0,29		31,73				66,3	99,99
10	13,21	14,01	1,94		0,44		1,41		0,27	0,74		2,36		0,13	1,51	63,75	99,99
11	1,87	1,13	0,8		0,06	0,02	0,19		0,06	0,66	0,23	0,15	0,28		0,17	94	99,9
12	2,05	0,98	0,7		0,01	0,05	0,03	0,01	0,05	0,72	0,09	0,04	0,06	0,17	0,19	94,47	99,99
13	2,13	1,52	2,27		0,1	0,09	1,64		0,24	0,61	0,48	0,61	0,29	0,24	0,16	89,12	99,96
14	0,92	0,63	1,07		0,09		2,42		0,25	0,46	0,4	13,75	0,1	0,1	0,09	78,71	99,8
15	61,56	8,6	0,54	2,61	4,15	2,44	12,56	0,37	0,11		0,34	0,17	0,05	0,2		6,02	99,86

4.1.3.5. *Odun Kömürü*

İnsanoğlunun ilk defa ateşle tanışmasının on binlerce yıl önce yıldırım düşmesi ile başladığı düşünülmektedir. Buna benzer tesadüfi nedenlerle oluşmuş yangınlar, çok uzun bir süre dünyadaki tek ateş kaynağı olmuştur. Şahinler ve diğer bazı avcı kuşlar, bu tür yangınlardan rahatsız olan omurgasız hayvanları yakalamak için yangınları bir fırsat olarak değerlendirmiş olabilecekleri gibi benzer yararlılardan dolayı ilk insanların da yangına ilgisi olmuş olmalıdır. Yangının insan hayatına girmesi ve on binlerce yıl önce ateşin keşfedilmesi ile insanın uygarlaşma sürecinde bir dizi olaylarla neredeyse ateş tüm teknolojik gelişimin merkezi haline gelmiştir. Arkeolojik araştırmaların, daha çok yaşam alanlarına odaklanması nedeniyle, ateşin öncelikli olarak sosyal amaçlı (koruma ve yemek pişirme) ve daha sonra da teknolojik süreçte çanak çömlek pişirmek için kullanıldığı görülmektedir (Gowlett, 2016).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan yakıt türlerinin eski zamanlarda bilinmemesi nedeniyle insanlar yakıt kaynağı olarak ormanlık alanları, çalılıkları ve bazen de hayvan gübrelerini kullanmışlardır. Odun yaklaşık % 50 karbon, % 44 oksijen ve % 6 hidrojen içermektedir (Baker, 1983). Cevherin kavrulması ve ateşin cevherli kayaları kontrol edilebilir parçalara ayırması için odun bir yakıt kaynağı olarak kullanılabilir. Ancak ergitme işlemi için, odunun bir takım işlemlerle karbon dışı uçucu bileşen ve külden arındırılması ve sabit karbon içeriğinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu sayede bakırın erimesi için yeterli ısıyı sağlayacak bir yakıt elde edilebilirdi. Odun kömürü yapımında tipik olarak yerel sert ağaçlar kullanılmıştır; bunlar Sina'da, Timna'da ve eski İsrail'de yakıt olarak kullanılan akasyalar gibi yerel ağaçlardan veya günümüz İran'ında kömür ocaklarında kullanılan meşe, demirhindi ve yabani badem ağaçlarından elde edilmiştir (Jones, 2007).

Odun kömürü uygarlık tarihi boyunca çeşitli ergitme işlemlerinde kullanılmak için tercih edilen yegane ısı kaynağı olmuştur. Bunun sebebi odun kömürünün odundan daha fazla ısı vermesi (yaklaşık iki kat) ve oduna göre daha düzenli bir ısı yayarak sürekli yanabilmesidir (Straka, 2014). Günümüzde yapılan deneysel çalışmalar, bakırın odun kömürüyle ertilebilmesi için en az 7-10 saat ısıtılması gerektiğini ortaya koymuştur (Jones, 2007). Odun kömürünün odundan daha fazla köz tutarak uzun süre yandığı günümüzde de bilinmektedir. Ayrıca, odun kömürünün elde edilmesi sırasındaki karbonlaşma evresi odundaki nem ve safsızlıkları da gidermektedir. Bu sayede düşük kül içeriği ve kükürt ve fosfor gibi düşük miktarda iz elementler bırakır. Bu durum ise; eriticinin çıkışının kalitesini ve dövülebilirliğini artıran temiz bir ısı üretilmesini

sağlar (Straka, 2014). Bütün bunların yanı sıra malakit ve azurit gibi sulu karbonatlı bakır minerallerinin karbon ile indirgenmesine de yardımcı olmaktadır (Rostroker, 1977).

Istranca Dağları, jeodinamik olarak farklı tipte metalik madenlerin oluşmasına imkan sağladığı gibi iklimsel ve coğrafi açıdan da önemli bir bitki örtüsü gelişimini mümkün kılmıştır. Bölge ormanları meşe, dişbudak, karaağaç, kızılbaş, gürgen, söğüt, kayın gibi sert ağaç florasına sahip olup günümüzde kerestecilik bölgede hala yaygın bir geçim kaynağıdır. Mevcut ormanlıklar sahip oldukları sert ağaç türlerinden dolayı, odun kömürü için önemli bir ticari potansiyel olmaya devam etmektedir.

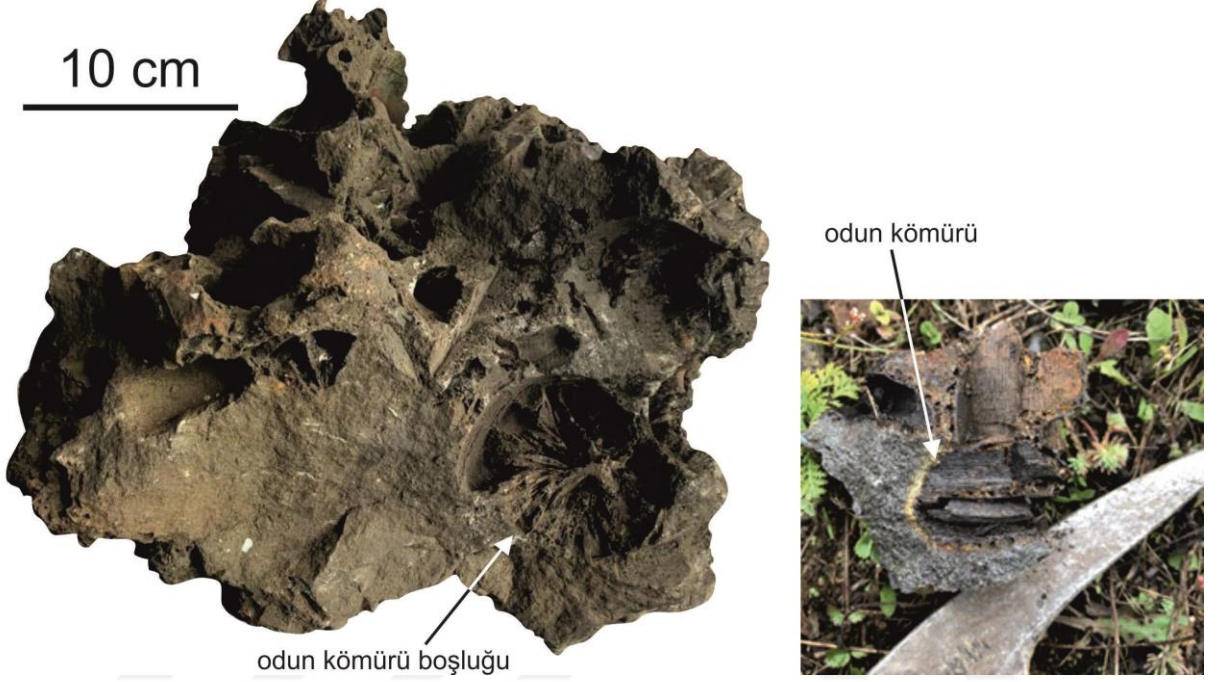
Çalışma alanındaki cüruf yığınlarının orman içlerinde olması, bölgede ormanların odun kömürü kaynağı olarak kullanıldığını işaret etmektedir. Arazi çalışmalarında kömürleşmiş odun parçaları özellikle bakır kürecikleri içeren cüruflarla iç içe ve ergimenin tamamlanmasından önce malzemenin soğuması ile katılmış vaziyette bulunmuştur. Kömürleşmiş odunlar, sert ve masif cüruflarla beraber bulunmakta olup çapları 1-10 cm aralığında değişmektedir (Şekil 4.40). Arazi gözlemleri ve elde edilen kömürleşmiş odun parçaları, bölgede odunların toplanarak önce odun kömürünün elde edildiğini ve daha sonra bu kömürlerin izabe işlemlerinde bakırı cevherden ayırmak için kullanıldığını göstermektedir.

Cevherleri eritmek için ne kadar odun kömürünün gerektiği ile ilgili çeşitli tahminler yapılsa da bu oranlar son derece değişkendir. Ergitilecek cevherin türüne (demir, bakır, kalay, vd.) saflığına, eritme fırınının tasarımına, kullanılan ilave madde (flux) türüne ve miktarına, cevherin kızartılma miktarına (ergitmeye hazırlama) ve bu işlemleri yapan metal ustalarının becerisine göre değişmektedir (Jones, 2007).

Çalışma alanındaki odun kömürleri

Dereköy antik bakır işletmesinde yapılan metalurjik işlemlerin kanıtı olarak bakır metali ve cürufların yanı sıra ısıtma işleminde kullanılan odun kömürleri de bulunmuştur. Odun kömürleri siyah renkli ve dağınık bir yapıya sahiptir. Damarlı yapıları kısmen korunmuştur. Odun kömürleri çalışma alanındaki cüruflar içinde yaygın olarak bulunur. Ancak cüruf yığınlarının dış etkilerle dağılması nedeniyle küçük parçalar halinde lokal olarak görülebilmektedir. Bulunan odun kömürü parçalarının kalınlıkları 1-2 cm boyutlarındadır. Cürufların içerisinde tam olarak yanmadan kalan ve zaman içerisinde eriyerek yok olan odun kömürlerinin izleri kalıp şeklinde çok net olarak görülmektedir. Cüruflardaki odun kömürü

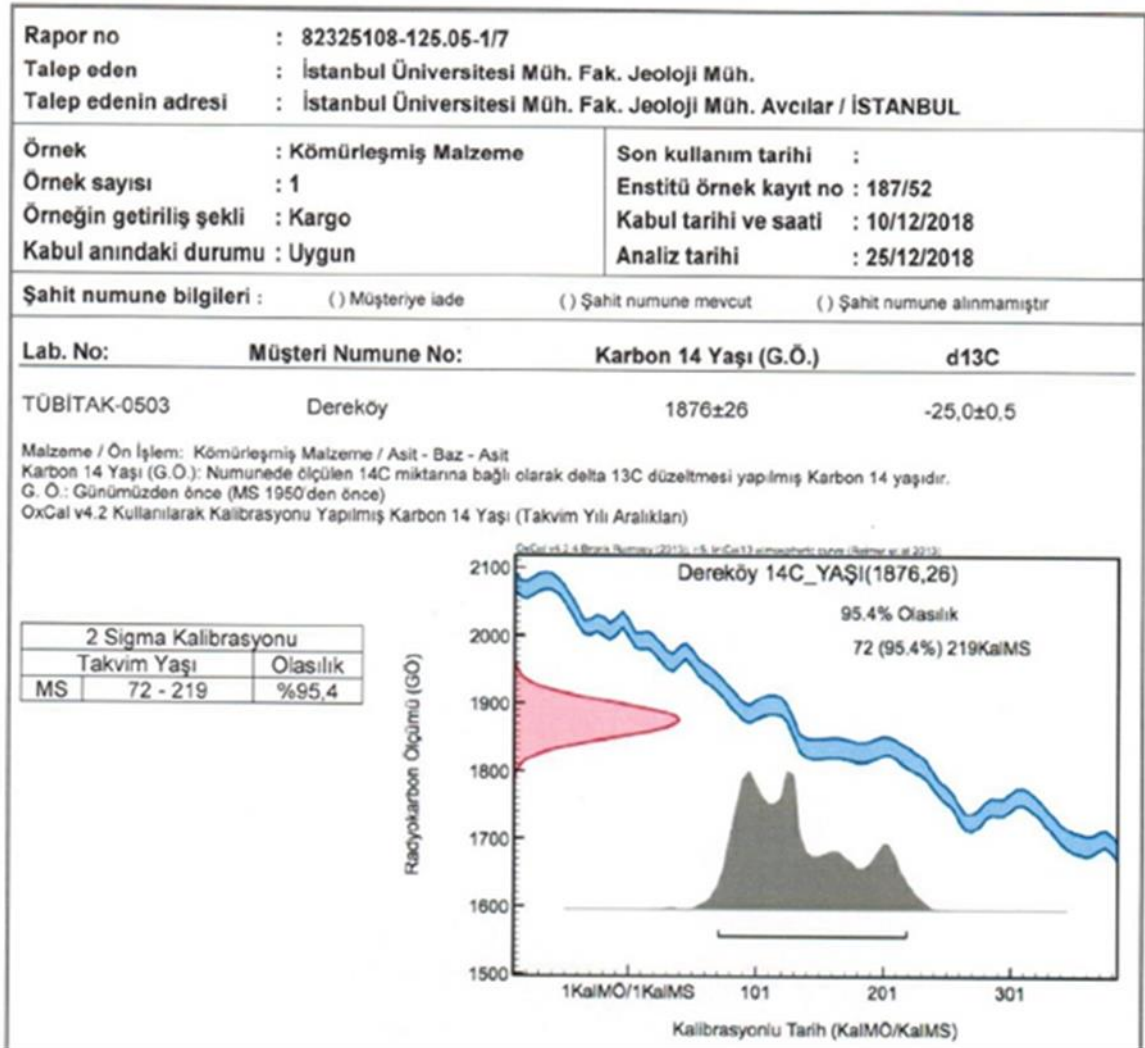
izleri 10 cm ye kadar çıkmaktadır (Şekil 4.40). Odun kömürlerinin çaplarındaki bu farklılıklar, ısıtma işleminde sadece değişik boyuttaki odun kömürlerinin kullanıldığına işaret etmektedir.



Şekil 4.40: Cüruf ve ergitmede kullanılan odun kömürleri (Dereköy antik bakır işletmesi).

4.1.3.6. Cüruflardan ^{14}C Yaş Tayini

İnsanlık tarihinin anlaşılması ve geliştirilmesine olan katkıları bakımından radyokarbon yaş tayini arkeometalurjik çalışmalar içinde önemli bir yer tutmaktadır. Kömürleşmiş odun örneklerinden hızlandırılmış kütle spektroskopisi yöntemiyle yapılan ^{14}C yaş araştırmasında, 1826 ± 26 yıl saptanmıştır. Ancak alınan kömürleşmiş odun örnekleri, inceleme alanında yapılan ilk ergitme işlemlerini temsil eden alt cüruf katmanlarını temsil etmemektedir. Bu sebepten dolayı, inceleme alanında günümüzden 1800 yıl öncesine kadar ergitme işlemi yapıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: Dereköy Antik Bakır İşletmesine ait kömürleşmiş odunlardan yapılan ^{14}C yaş tayini.

4.1.3.7. Cevher ve Cüruf Jeokimyası

Cevher jeokimyası çalışmaları kapsamında Dereköy antik bakır madeninden 4 adet cüruf örneği ve ergitmenin yapıldığı alandan bakırca zengin işlenmemiş cevher parçalarından 4 adet cevher örneği analiz edilmiştir. Cüruf örnekleri, ergitme işlemlerinin temsiliyeti açısından renk ve dokuları farklı örnekler seçilmiştir.

Yapılan jeokimya analizleri cevher örneklerinin SiO_2 değerlerin %14 - 48 arasında, Al_2O_3 değerlerinin % 0,6 - 2,3 arasında, Fe_2O_3 değerlerinin ise % 7 ile 76 arasında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.7). Demir içeriklerinin geniş bir aralıkta olması ergitmede kullanılan cevherde kalkopiritin yanı sıra magnetitin de varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.14).

Magnetitli cevherlerden kaynaklanan yüksek demir içeriği cüruf örneklerinde de kendini göstermektedir (Tablo 4.7). Dünyada yapılan çalışmalarda bakır cüruflarının yaklaşık % 80' ini SiO_2 , MnO , CaO , Al_2O_3 ve kısmen de FeO oksitlerinden oluştuğu bilinmektedir (Hauptmann, 2007). Diğer düşük orandaki bileşenler ise MgO , P_2O_5 ve BaO 'dur (Hauptmann, 2007).

Cüruf örneklerindeki Si ve Ca elementlerinin diğer ana elementlere göre daha yüksek olması kalsilikat minerallerine işaret etmektedir. Cüruftaki kalsiyum değerlerinin yüksek olması ergitilen cevherde kalsilikat minerallerin varlığına işaret etmektedir. SiO_2 değerleri yüksek olan cevher örneklerinde (Dereköy-d, Dereköy-12) Ti değerlerinin iki katına çıktığı görülmektedir (Tablo 4.7).

Cu, Pb, Zn ve Mo gibi iz elementler yaygın olarak hidrotermal sistemlerde As ile pozitif korelasyon göstermekte olup incelenen cevher örneklerinde de benzer davranış gösterdikleri tespit edilmiştir. Ergitilen cevher örnekleri skarn tipi cevher olup parajenezde sfalerit ve galen gibi minerallerin de bulunabileceği düşünülmektedir. Buna göre cevherde Cd'nin Zn ile Ag'nin ise Pb ile pozitif korelasyon göstermesi sfaleritte Cd'nin Zn yerine, galende ise Ag'nin Pb'nin yerini aldığına işaret etmektedir.

Cüruf örneklerinin jeokimya analiz sonuçlarına göre SiO_2 değerleri % 4,7 – 41,3 arasında, Al_2O_3 değerleri % 0,8 – 6,6 arasında, Fe_2O_3 değerleri % 31,8 ile 91,6 arasında geniş bir aralık sergiledikleri gözlenmektedir (Tablo 4.7). Al_2O_3 değerlerinin cevhere göre yaklaşık 3 kat ve K_2O değerlerinin ise cevhere göre yaklaşık 8 kat zenginleştiği görülmektedir (Tablo 4.7). Alüminyum değerlerinin artışı, ergitme sonrası alüminasilikat minerallerinin cürufta kaldığına işaret etmektedir. Cevhere göre cüruftaki potasyum değerlerindeki artış ise ortoklaz gibi alkali feldspatların cürufta biriktiğini göstermektedir. Rb'nin de potasyum ile yüksek derecede pozitif korelasyon göstermesi Rb'nin benzer iyon yarıçapından dolayı potasyumun yapısına katılmasından kaynaklanmaktadır. Ba, Rb ve Sr'nin cevhere göre cürufta zenginleşmesi de feldspatlardan özellikle plajiyoklazların cürufta kaldığını teyit etmektedir.

Eu elementinin cevhere göre cürufta zenginleşmesi ise Eu'yu bünyesinde bulunduran feldspat grubu minerallerin cürufta kalması ile ilişkili olmalıdır. Ancak cüruflardaki Eu elementi diğer NYE lerine göre hafif negatif anomali göstermektedir.

Taylor ve McClennan, 1989 yapmış olduğu çalışmada Eu elementinin diğer nadir yer elementlerine göre zenginleşmesini Eu-pozitif, diğer nadir yer elementlerine göre tüketilmesini

ise Eu-negatif olarak tanımlamışlardır. Bunun ise Eu/Eu^* ile ölçülebileceğini ileri sürmüşlerdir. Burada Eu^* kondrite normalize edilmiş NYE için beklenen Eu değeridir. Kondrite ait element değerlerini ifade etmek için ise “N” alt kodunu kullanmışlardır. Eu/Eu^* oranının kondrite ait Eu değerinin kondrite ait Sm ve Gd değerlerinin çarpımının kareköküne bölünmesi ile bulunabileceği şeklinde vermişlerdir. Buna göre formül aşağıdaki gibidir;

$$Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0,5}$$

Dereköy cüruf örneklerinin Eu değerleri ve Taylor ve McLennan, 1985’ teki kondrit element değerleri kullanılarak Taylor ve McLennan, 1989’ a göre hesaplanan Eu/Eu^* değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6: Dereköy antik bakır madeni cüruflarının Eu değerleri ve Taylor ve McLennan, 1989’ a göre hesaplanan Eu/Eu^* değerleri.

Örnek	Eu	Eu/Eu^*
Dr-1	1,23	0,88
Dr-2	1,09	0,99
Dr-5	0,19	1,12
Dr-7	1,08	1,05

(Eu, Sm, Gd)_N, McLennan, 1985

Tablo 4.6 daki Eu/Eu^* oranlarına göre Eu elementi diğer NYE lerine göre cüruflarda daha az zenginleşmiştir.

En indirgen anoksik deniz sedimenlerinin alkali gözenek suları hariç düşük sıcaklıklarda (<250 °C) ve yüzey koşullarına yakın ortamlardaki sulu çözeltilerdeki Eu elementi 3+ değerlikli bulunma eğilimindedir (Sverjensky, 1984). Bununla birlikte, yaklaşık 250 °C’den yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda 2+ değerlikli Eu baskın olmalıdır (Sverjensky, 1984). Çözelti içerisinde 250°C üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarda 3+ değerlikli Eu olsa bile yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında kararlı değildir. Cicconi ve diğ., (2009) yapmış oldukları deneysel çalışmalarda, granitik bileşimli camsı malzemelerdeki Eu^{3+} elementlerinin 1400 °C de 6 saatten sonra dengeye ulaşarak Eu^{2+} ya indirgendığını saptamışlardır.

Cüruftaki negatif Eu anomalisi diğer NYE'lerine göre Eu'nun daha fazla metal fazına geçtiğine işaret etmektedir. Bunun nedeni, Eu'nun 2+ ya indirgenebilen bir NYE elementi olmasıdır.

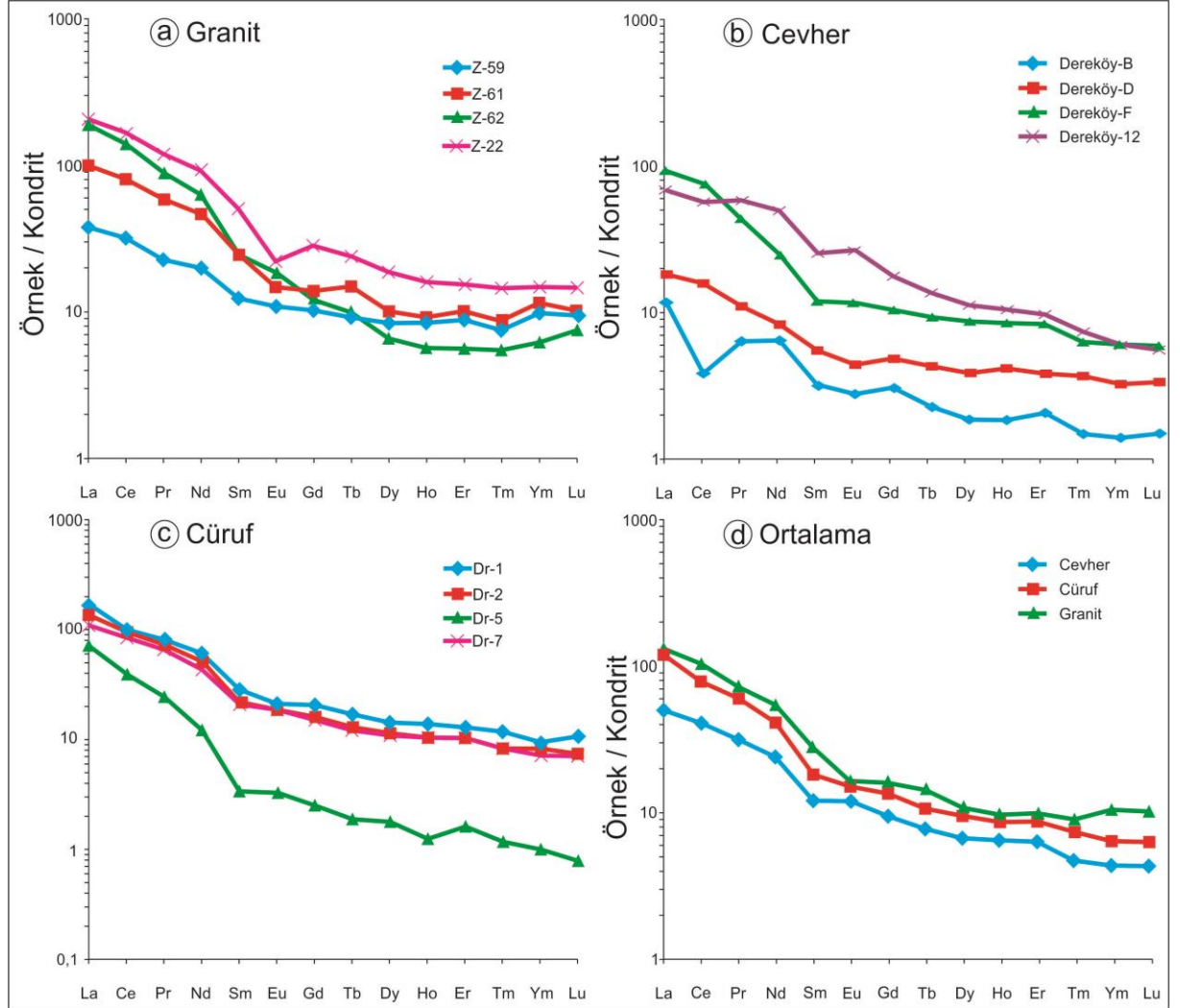
Ta, Th ve U kısmen cürufta zenginleşmiştir. Ta, Th ve U'nun cevhere göre cürufta zenginleşmesi kalksilikat minerallerden garnet mineraliyle ilişkili olabilir (Hönig ve diğ., 2014). Çünkü bu mineraller Y ve nadir yer elementlerinin en önemli taşıyıcı minerallerindendir (Hönig ve di., 2014). Özellikle grossülar ağır nadir yer elementlerini bünyesinde bağlayabilmektedir. Sc ve La özellikle Ca ile birlikte hareket ettiği için cevhere göre cürufta zenginleştiği görülmektedir. Zirkon ise Y ve NYE lerinin önemli taşıyıcılarından bir tanesidir (Hönig ve diğ., 2014). Cevhere göre cürufta zenginleşen Zr bir ölçüde Y ve NYE zenginleşmelerinin kaynağı olarak görülebilir.

Ergitme işlemleri sırasında, genellikle ergime ısını düşürmek ve metalin cüruftan daha kolay ayrılmasını sağlamak için ilave malzeme (flux) kullanıldığı bilinmektedir (Tylecote ve diğ., 1977). Ergitmede kullanılan ilave malzemelerin tespiti cevher ve cüruf örneklerinin kimyasal analizlerinin karşılaştırılması ile anlaşılabilir (Tablo 4.7). Cüruf örneklerinin kimyasal analiz sonuçlarında cevhere göre beklenmedik şekilde zenginleşen elementler ilave malzemenin (flux) mineral karşılığını ifade etmektedir. İlave malzeme olarak kireçtaşı (CaCO_3) yaygın olarak kullanılmaktadır. Zira kireçtaşı kullanılmış olsaydı cüruf analiz sonuçlarında cevhere göre Ca miktarının çok daha fazla artması beklenirdi. Ancak Dereköy antik bakır madeninden alınan cevher örneklerindeki ana element oksit ve iz elementlerinin benzerleri cürufta gözlenmiş olduğu için ergitmede bir ilave (flux) malzeme kullanılmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.7: Cevher ve cüruf örneklerinin major oksit bileşimleri (%).

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI	Toplam
Cevher	Dereköy-B	14,43	0,66	76,05	3,25	4,21	0,02	0,01	0,05	0,10	0,15	0,004	0,5	99,42
	Dereköy-D	49,22	1,43	7,13	13,54	20,63	0,06	0,01	0,12	0,24	0,67	0,007	3,3	96,36
	Dereköy-F	19,13	1,30	63,54	0,82	10,98	0,01	<0,01	0,05	0,03	0,24	0,004	1,0	97,07
	Dereköy-12	48,00	2,34	11,78	10,52	23,79	0,04	<0,01	0,11	0,36	0,65	0,004	1,5	99,09
Cüruf	DR-1	41,30	6,63	31,82	2,95	15,54	0,30	1,04	0,23	0,32	0,53	0,006	-1,7	99,04
	DR-2	38,58	3,59	32,65	3,85	19,61	0,05	0,22	0,12	0,26	0,51	0,005	-0,7	98,71
	DR-5	4,71	0,82	91,69	0,17	2,59	0,02	0,02	0,03	0,07	0,18	0,003	-0,8	99,47
	DR-7	39,37	3,02	31,73	3,23	21,18	0,06	0,32	0,09	0,23	0,55	0,005	-1,3	98,54

Bakırlı cüruflarda kimyasal analizlerin genellikle % 100 ün altında olmasının sebebi ise Cu ve Pb gibi metallerin oksitli olarak bulunmaları ve Fe nin 3+ değerlikli ve Mn nin tri veya tetravalent formunda bulunmasıdır (Hauptmann, 2007).



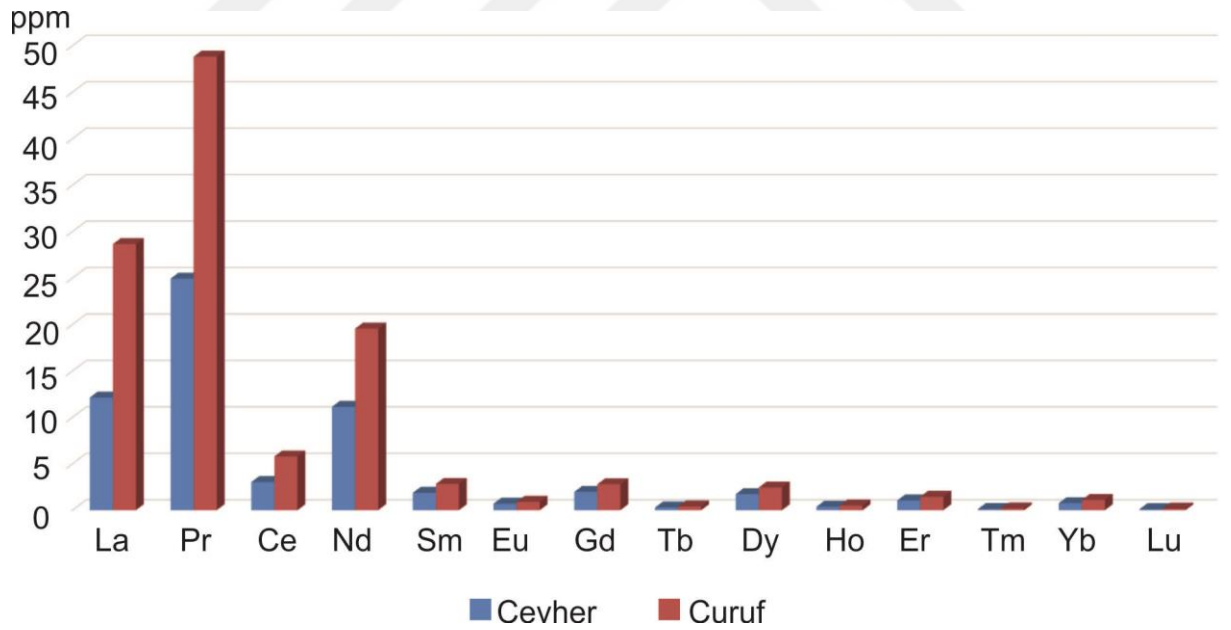
Şekil 4.42: Dereköy genelindeki granitler ve Dereköy Antik Bakır işletmesine ait cevher ve cüruf örneklerinin Kondrite göre normalize edilmiş (Boynton, 1984) nadir yer elementi (REE) desenleri. a) Granite ait nadir yer element desenleri, b) Cevhere ait nadir yer element desenleri, c) Cürufa ait nadir yer element desenleri, d) Granit, cevher ve cüruf örneklerinin ortalama değerlerine ait nadir yer element desenleri.

Dereköy antik bakır işletmesinden alınan cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer elementleri kondrite normalize edilmiş grafikleri şekil 4.42 de görülmektedir. Bu grafiklere göre hafif nadir

yer elementlerinin cevher örneklerine göre cürufu yaklaşık 3 kat zenginleştiği, ağır nadir yer elementlerinin ise yaklaşık 2 kat zenginleştiği görülmektedir. Negatif Sm anomalisi ise cevher ve cüruf örneklerinde birlikte görülmektedir.

La ve Nd'un dağılım katsayıları (wt % cüruf ve mat içindeki), cürufun atmosferle temas süresi ile ilişkilidir. Cürufun atmosfer ile temas süresi arttıkça cüruf içindeki dağılım katsayısının azaldığı bilinmektedir (Klemettinen ve diğ., 2019). Hava atmosferinde La ve Nd konsantrasyonları zamanın bir fonksiyonu olarak azalmaktadır. Bu da zaman arttıkça artan cüruf hacmiyle ilişkilidir. Yapılan deneysel çalışmalarda cürufun atmosfer ile temas süresi 20 s den 300 s'ye çıkarıldığında bakır matı içindeki La ve Nd konsantrasyonlarının 170 ppm den 35 ppm'e düşmektedir (Klemettinen ve diğ., 2019).

Dereköy granit, cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer element kondrite normalize desenlerinin (Şekil 4.42-d) benzer oldukları görülmektedir.



Şekil 4.43: Dereköy Antik bakır madenine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama nadir yer element değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.

Tablo 4.8: Cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer element bileşimleri (ppm).

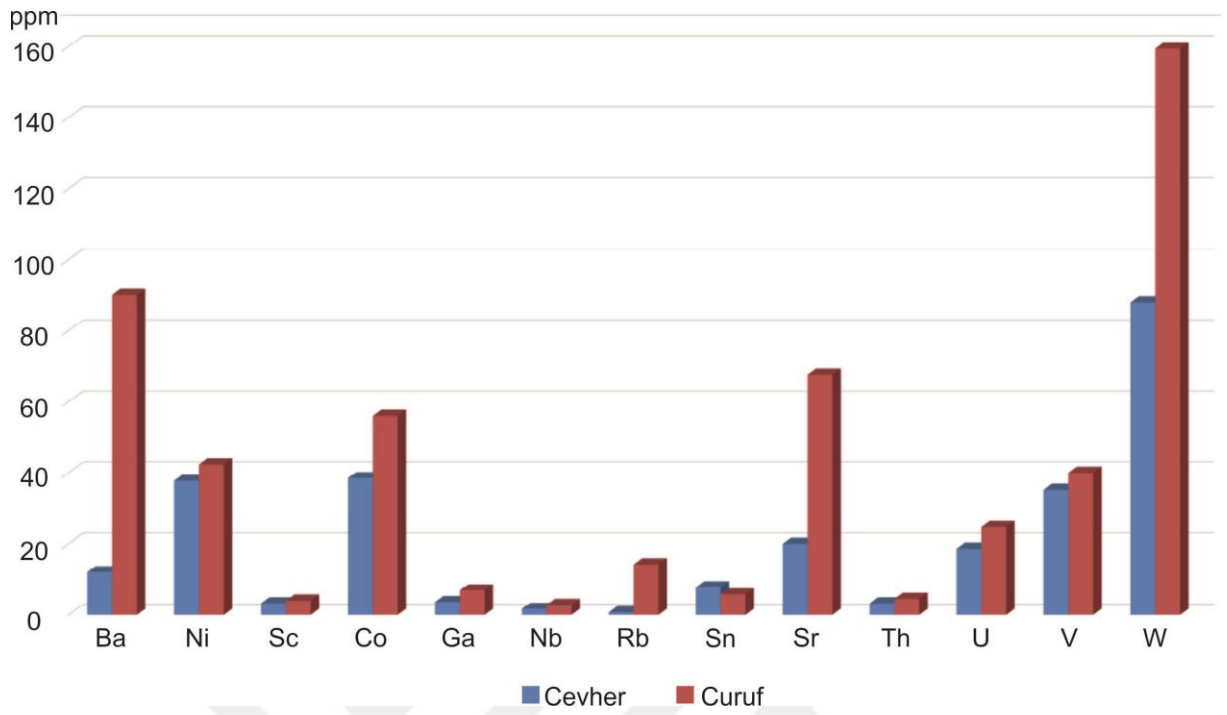
		La	Pr	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Cevhe	Dereköy-B	3,0	2,5	0,64	3,2	0,52	0,17	0,67	0,09	0,50	0,11	0,36	0,04	0,25	0,04
	Dereköy-D	4,6	10,3	1,11	4,1	0,89	0,27	1,06	0,17	1,04	0,25	0,67	0,10	0,58	0,09
	Dereköy-F	23,6	49,9	4,45	12,4	1,93	0,72	2,28	0,37	2,34	0,51	1,47	0,17	1,10	0,16
	Dereköy-12	17,3	37,0	5,92	24,8	4,15	1,65	3,86	0,54	3,03	0,63	1,70	0,20	1,08	0,15
Cüruf	DR-1	39,7	61,3	7,59	28,3	4,29	1,23	4,21	0,63	3,62	0,78	2,14	0,30	1,60	0,27
	DR-2	31,8	58,6	6,96	23,9	3,35	1,09	3,33	0,48	2,91	0,59	1,72	0,21	1,41	0,19
	DR-5	17,4	24,2	2,35	5,7	0,51	0,19	0,52	0,07	0,46	0,07	0,27	0,03	0,17	0,02
	DR-7	25,7	51,2	6,22	20,3	3,15	1,08	3,10	0,45	2,78	0,58	1,65	0,22	1,23	0,18

Nb, Zr, Y, Th ve Hf elementlerinin hemen hemen tamamı daha çok zirkon, allanit, monazit, sfen, rutil gibi aksesuar olarak bulunan minerallerin bünyesinde yer almaktadır (Boztuğ, 2001). Hf görece hareketsiz (immobile) bir element olup Zr, Y, Th, Hf ile birlikte hareket etmiş ve kısmen cürufta zenginleşmiştir.

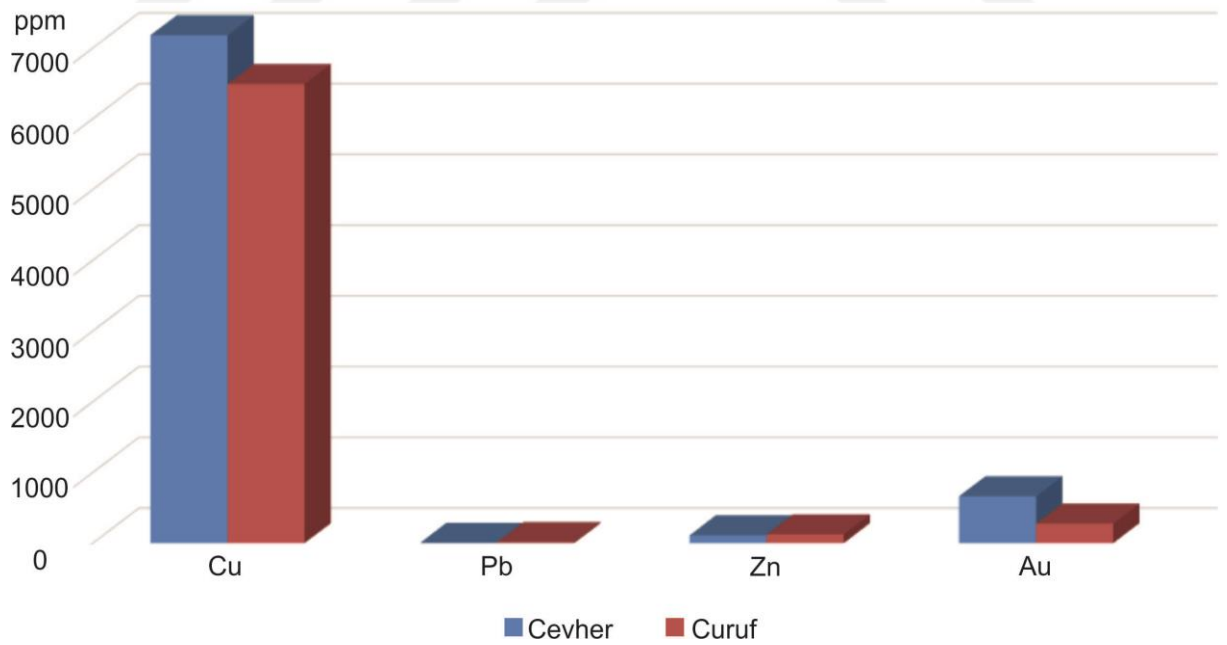
Ergime sırasında Ni ve As, bakırla birlikte hareket etme eğilimindedir (Tylecote ve diğ., 1977). Arsenik içeriği cevhere göre cüruf örneklerinde ciddi bir zenginleşme göstermemektedir. As elementinin bir kısmı metal faza geçmiş olabileceği gibi bir kısmı da gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşmış olabilir. İncelenen örneklerde As' in önemli bir kısmının gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaştığı düşünülmektedir. Çünkü Arsenik' in mat, cüruf ve gaz fazları arasındaki dağılımı sırasıyla % 6, % 12 ve % 82'dir (Wang ve diğ., 2017) dir. Ancak As' nin kısmen cürufta zenginleşmesi bakırın tam olarak indirgenemediğine işaret etmektedir.

Zenginleştirilmiş sülfürden üretilen bakırlarda, istenmediği halde en çok zenginleşen elementler Pb, Ni ve Zn dir (Tylecote ve diğ., 1977). Cüruf örneklerindeki Pb'nin 4 kat zenginleştiği görülmektedir.

W elementi cüruflarda bol miktarda bulunabilir (Tylecote ve diğ., 1977). W'nin cevhere göre cüruf örneklerinde kısmen zenginleştiği görülmektedir.



Şekil 4.44: Dereköy Antik Bakır İşletmesine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama iz element değerlerinin karşılaştırması-1.



Şekil 4.45: Dereköy antik bakır madenine ait cevher ve cüruf örneklerinin ortalama iz element değerlerinin karşılaştırması-2.

Tablo 4.9: Cevher ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri (ppm).

		Ba	Sc	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W
Cevher	Dereköy-B	7	3	<1	2,5	0,3	4,0	0,4	0,6	0,7	3	11,5	0,1	3,6	12,8	48	5,2
	Dereköy-D	23	4	4	72,8	0,3	1,4	0,7	1,2	0,6	3	24,7	<0,1	2,4	9,2	33	13,0
	Dereköy-F	4	2	1	50,6	0,5	8,0	0,2	1,5	1,1	11	7,9	0,1	1,0	25,1	16	181,3
	Dereköy-12	14	4	3	28,1	0,3	1,0	0,8	3,4	0,5	14	35,9	0,1	6,0	27,6	44	152,4
Cüruf	DR-1	199	6	4	23,8	2,7	7,5	1,8	5,2	39,9	3	154,8	0,3	7,8	26,2	66	161,4
	DR-2	78	4	3	37,7	0,8	4,9	0,9	3,1	7,1	9	51,5	0,2	4,9	25,5	47	185,8
	DR-5	4	2	<1	114,2	0,5	10,9	0,2	0,6	1,3	4	12,6	<0,1	1,3	15,8	14	57,8
	DR-7	79	4	1	48,7	0,9	4,2	0,8	2,4	8,4	7	51,5	0,2	3,9	31,7	33	232,6

Tablo 4.10: Cevher ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri (ppm).

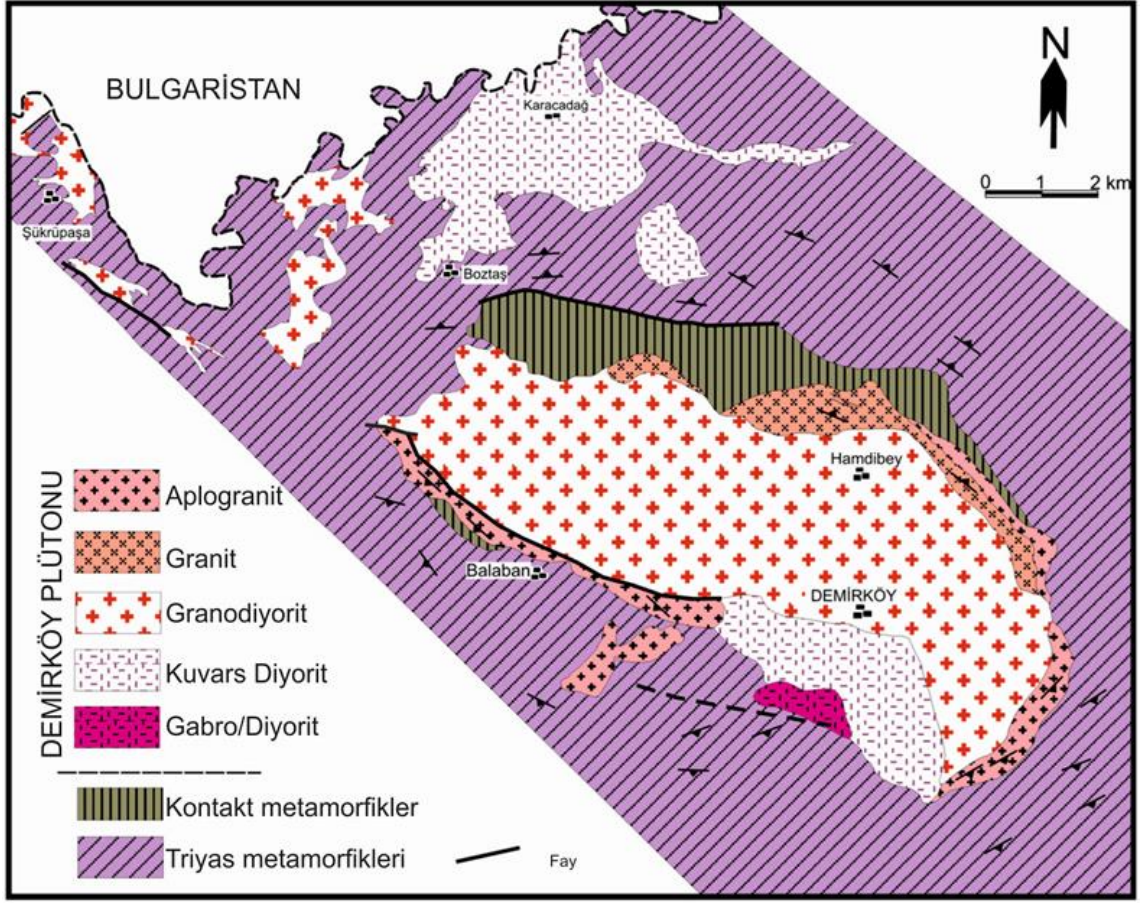
	ppm	Zr	Y	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au (ppb)	Hg
Cevher	Dereköy-B	13,4	5,0	0,8	3432,9	5,4	114	40,2	17,8	0,2	1,9	3,6	64,9	1390,4	<0,01
	Dereköy-D	26,4	8,3	0,5	>10000	2,8	186	16,0	27,1	0,9	2,0	0,9	2,9	158,2	<0,01
	Dereköy-F	8,0	20,8	7,2	>10000	5,2	54	38,1	63,2	0,1	2,0	2,6	17,9	1084,4	<0,01
	Dereköy-12	28,8	23,1	1,3	5292,4	2,7	94	15,3	54,9	1,2	1,9	0,5	4,5	22,4	<0,01
Cüruf	DR-1	65,2	28,0	6,2	5948,3	9,2	81	9,9	33,2	<0,1	1,5	0,4	3,8	39,5	<0,01
	DR-2	32,0	23,5	8,9	7639,2	34,8	109	7,3	79,9	<0,1	2,1	1,3	7,0	166,0	<0,01
	DR-5	5,1	4,2	4,6	3251,5	8,2	121	67,5	38,7	0,4	4,5	5,7	19,9	750,4	<0,01
	DR-7	27,5	22,2	6,7	9122,9	12,1	188	10,6	85,6	<0,1	1,1	1,2	9,0	148,9	<0,01

4.2. DEMİRKÖY DEMİR DÖKÜMHANESİ

4.2.1. Bölgenin Jeolojisi

Bölgenin jeolojisini gnaysların oluşturduğu kristalin temel ile bunlar üzerine görece daha az metamorfik Paleozoyik ve Mezozoyik yaşlı şistler, kireçtaşı ve kumtaşları gelir. Bu kireçtaşı ve şistler yeşilşist fasiyesinde metamorfik örtüyü oluşturur ve bu metamorfik örtüyü Geç Kretase yaşlı Demirköy İntrüzif Kompleksi (DİK) keser (Taner, 1983; Ulusoy, 2012). Bu tortul-metatortul kayaçları kesen Geç Kretase yaşlı genellikle granodiyorit özelliğindeki Demirköy İntrüzif Kompleksi, Istranca Bölgesi'ndeki en büyük Kretase plütonudur (Şekil 4.46) ve yaşı 71 ila 84 Milyon yıl arasındadır (Karacık ve Tüysüz 2010).

Demirköy plütonu ve daha küçük plütonlar Triyas ve eski metamorfik temel kayaları ile kontakt yapmaktadır (Ulusoy, 2012). Bu sokulum ve tortul kayaların dokanağında yer yer skarn zonları gelişmiştir. Kumtaşları ile kontaktları boyunca ise hornfelsler oluşmaktadır. Demirköy intrüzif kompleksinin skarn zonlarına yakın kesimlerinde ağsal ve dissemine pirit, kalkopirit, molibdenit ve şeelit görülmektedir. Skarn cevherleşmelerinde ise daha çok cevher minerali olarak mangetit, kalkopirit, bornit, pirit, sfalerit, şeelit yanı sıra ikincil mineral olarak kovellit, kalkosin, malakit, azurit ve limonit mineralleri gözlenmektedir (Taner, 1983; Ulusoy, 2012).



Şekil 4.46: Demirköy Plütunu ve çevresinin jeoloji haritası (Karacık, 2010).

4.2.2. Demir Cevherleşmesi

Demirköy fatih dökümhanesi ve demir izabe edilen antik fırınların Demirköy'ün yaklaşık 4 km doğusunda DİK' nin üzerinde kurulu olduğu bilinmektedir. Yapılan arazi çalışmalarında DİK'in yüzeylediği alanda ve metamorfik kayalarla olan kontaktları boyunca ekonomik anlamda metalik bir demir cevherleşmesine rastlanmamıştır. Buna karşılık DİK üzerinde akan derelerde ve bu derelerin taşkın düzlüklerinde magnetitli kumların zenginleştiği gözlenmiştir. Ayrıca DİK'ne ait kayaların küresel ayrışma ile arenalaşarak magnetitli kısımlarının yerli yerinde zenginleştikleri de görülmüştür.

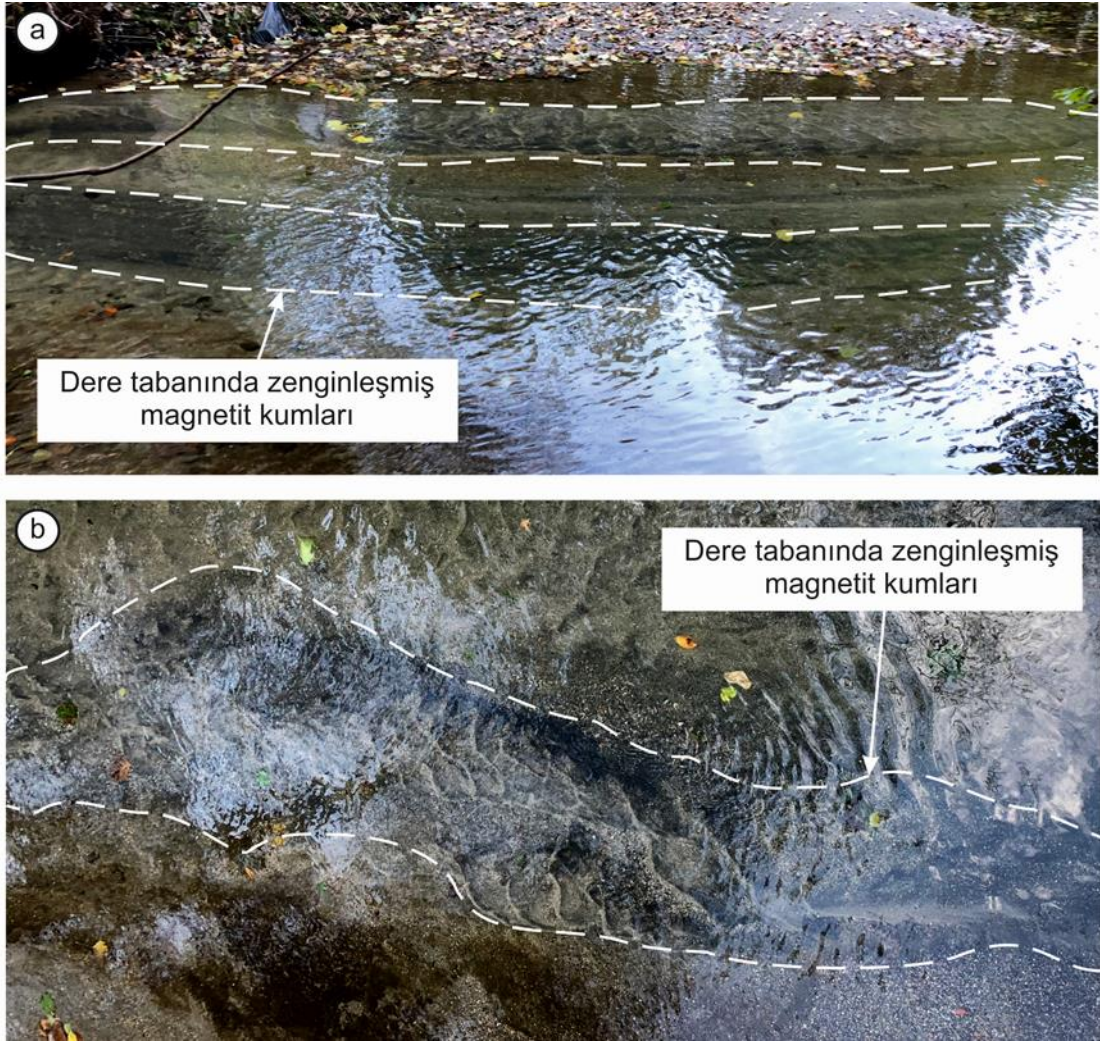
Bölgede yapılan çalışmalarda, intrüzif kayaların yüzey kısımlarının büyük ölçüde ayrışmaya uğradığı özellikle yol yarmalarında ve yamaçlardaki mostraların arenalaşarak vadi içlerine doğru aktığı görülebilmektedir.

Kayaların bozuşma derecelerinin belirlenmesinde bazı yöntemler uygulanmaktadır Ateşte Kayıp Oranı (Loss on ignition= LOI) başta olmak üzere Ruxton Oranı (Ro), Parker İndeksi (PI), Değiştirilmiş Ayrışma Potansiyeli İndeksi (MWPI), Kimyasal Alterasyon İndeksi (CIA), Kimyasal Ayrışma İndeksi (CIW) gibi yöntemler de taze kayaların bozuşma derecelerinin belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerdir. Ulusoy, (2012) yaptığı çalışmada DİK kayalarına ait bozunma parametrelerini hesaplayarak ortaya koymuştur (Tablo 4.11).

Tablo 4.11: Demirköy intrüzif kütlesi kayalarına ait bozuşma parametrelerinin ortalama ve aralık değerleri (Ulusoy, 2012 den alınmıştır).

		LOI	Ro	PI	MWPI	CIA	CIW
Granit	Ortalama	0,62	4,84	47,13	18,48	60,48	71,89
	Min	0,4	4,46	22,18	16,92	56,96	65
	Max	1,06	5,17	64,05	21,33	71,04	77,6
Granodiyorit	Ortalama	0,99	3,68	38,52	13,81	59,74	64,91
	Min	0,27	2,97	25,94	8,37	55,79	59,54
	Max	3,35	4,32	46,24	18,79	64,04	70,2
Monzodiyorit	Ortalama	0,84	3,55	37,34	16,63	58,23	62,23
	Min	0,31	2,97	25,15	13,74	55,72	58,77
	Max	2,28	3,98	44,76	18,79	65,95	67,18
Diyorit	Ortalama	0,75	3,35	38,44	17,25	56,68	60,17
	Min	0,49	2,84	34,65	15,9	54,31	56,35
	Max	1,15	4,16	42,39	18,79	58,74	62,34
Gabro	Ortalama	0,61	3,45	33,68	23,81	51,7	52,2
	Min	0,05	1,77	28,52	18,14	11,46	11,55
	Max	1,5	19,13	46,53	35,52	60,6	62,2
<u>Günlenme/Ayrışma</u> <u>Ölçüsü</u>		>2	> 1,5	> 30	≥ 10	≥ 40	> 40

Tarihi Demir Dökümhanesi ve çevresinde yapılan incelemelerde gerçektende DİK kayalarının son derece ayrıışmış olduğu tespit edilmiştir. Derelerde yapılan incelemelerde, derelerin iç bükey kısımlarında koyu renkli minerallerin dere tabanlarında belirli hatlar boyunca zenginleştikleri gözlenmiştir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47: Fatih Demir Dökümhanesi'nin de kurulu olduğu Değirmendere tabanında zenginleşmiş magnetitli kumlar.

Dökümhane çevresindeki Bulanık Dere, Bıçkı Dere ve Demirköy Derelerinin etrafında yapılan incelemelerde ise dere taşkın düzlüklerinde de koyu renkli minerallerin yaklaşık % 50 oranında zenginleştiği, hatta bazı kısımlarda kısmen orman içlerinde koyu renkli minerallerin zenginleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: Dökümhane çevresindeki; a - b) Ana dereleri besleyen tali kollarda magnetitli kumların zenginleşmesi, c - d) Dere taşkın düzlüklerinde zenginleşen magnetitli kumlar.

Hatta yağmurlu havalarda orman ve köy yollarında drene olan yağmur sularının koyu renkli olarak aktığı yöre halkı tarafından da ifade edilmektedir. Bu yollar granitik bileşimli bir kaya üzerinde olduğu için arenalaşan granitlerin kendi içinde elenerek yoğunluk farkına göre ağır minerallerin alt kısımlarda zenginleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.49).



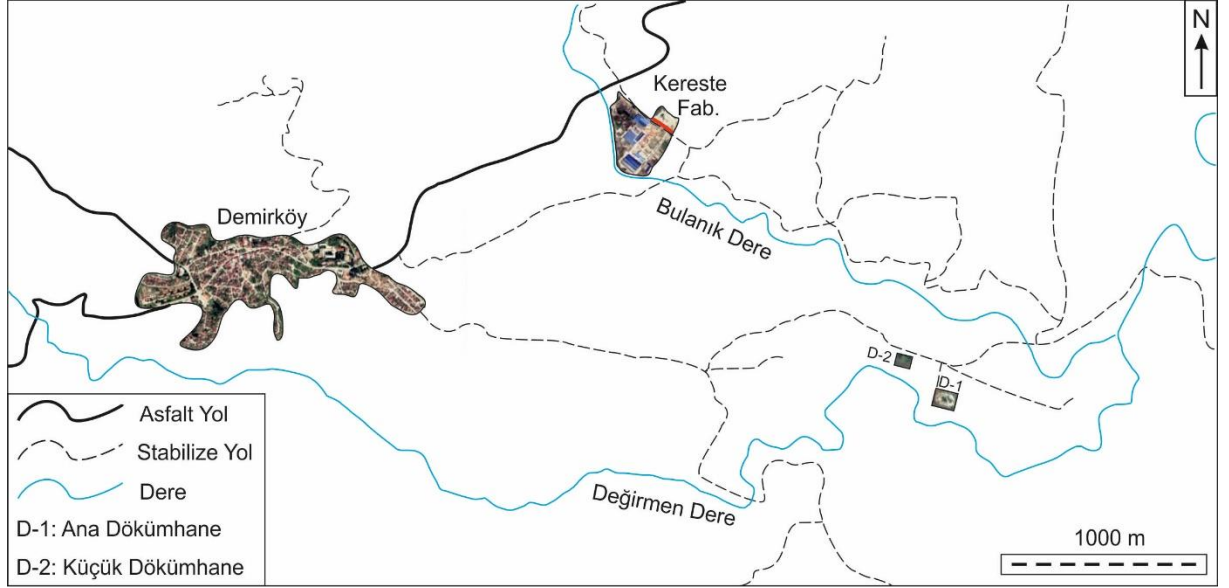
Şekil 4.49: a) Orman ve köy yollarında biriken granit arenaları, b-c) Yollarda biriken magnetitli kumların yakın görünümü.

4.2.3. Arkeometalurjik Bulgular

4.2.3.1. Tarihi Dönem Madenciliği

Demirköy Fatih Dökümhanesi, eski adı ile Malki Samakov (Küçük Samakov) olarak bilinen Kırklareli ilinin Demirköy ilçesinin 4 km doğusunda yer almaktadır. Dökümhaneye karayolu ile ulaşım rahatlıkla sağlanmaktadır. Konum olarak düz bir alanda ve Demirköy Plütununun tam üzerinde bulunan dökümhane Değirmen Dere ile Bulanık Dere arasında olup Değirmen Dere'nin kıyısına kurulmuştur (Şekil 4.50). Günümüzde “Fatih Dökümhanesi” olarak adlandırılan işletmede Fatih Sultan Mehmet'in top döktüğü rivayet edilmektedir. Aynı

zamanda bölgedeki demir üretim faaliyetlerinin merkezi olarak bilinmektedir (Yazıcı, 2012-2016; Danışman, 2012). Küçük dökümhane (D-2) ana dökümhanenin (D-1) yaklaşık 250 m KB sında, “Kabakçının Tarla” olarak bilinen mevkiide yer almaktadır (Şekil 4.50). Dökümhane’ nin en yakın liman olan İğneada limanına mesafesi kuşbakışı 20 km, karayolu ile 30 km dir.



Şekil 4.50: Demirköy Fatih Dökümhanesi’ nin konumunu gösterir harita.

Demirköy’deki dökümhane ile ilgili en eski yazılı belge yuvalak (gülle) üretmek için bir işletme kurulması ile ilgili Sultan’ın kararnamesidir (Danışman ve diğ., 2012; Dervişoğlu, 2005). Burada bir işletmenin devlet eliyle 16. yy’ın sonlarına doğru kurulduğu ve 19. yy. sonlarına kadar da bu işletmenin çalıştığı hem bir çok kayıta belirtilmiş hem de bölge halkı tarafından ifade edilmektedir (Dervişoğlu, 2005). Demirköydeki bu dökümhanelerle ilgili şimdiye kadar pek çok arşiv araştırması ve arkeolojik çalışmalar yapılmıştır (Danışman ve diğ., 2012; Dervişoğlu, 2005; Metin, 2016; Yazıcı ve Yılmaz., 2012; Yıldırım, 2015). Bu çalışmalar göstermektedir ki zaman içinde dökümhanenin hem ticari işletmeciliği el değiştirmiş hem de gerek tadilat yapılarak gerek üretim kapasitesini artıracak şekilde yenilenmiştir (Danışman ve diğ., 2002; Dervişoğlu, 2005; Metin, 2016; Yazıcı ve Yılmaz., 2012).

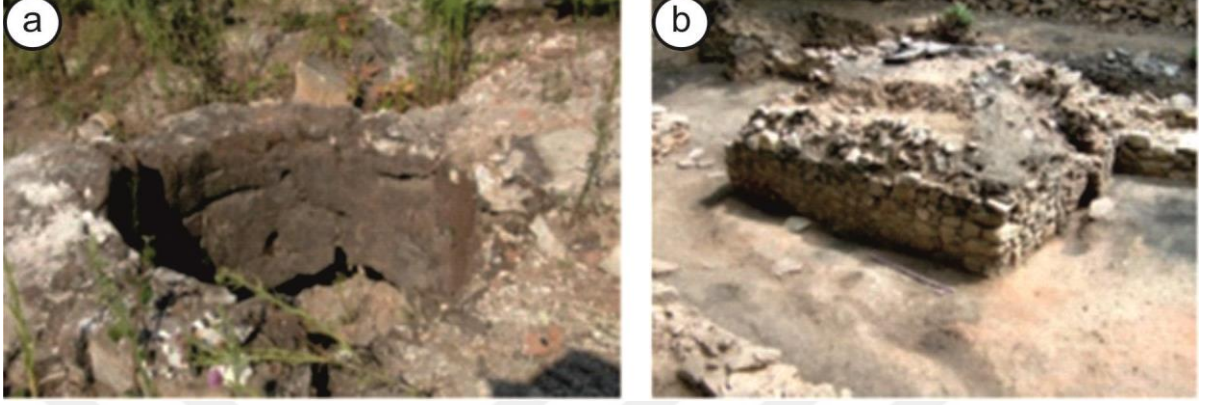
Bu alanda endüstri arkeolojisi ve kurtarma kazıları kapsamında yapılan çalışmalar 2001 yılında başlayıp 2015 yılında tamamlanmıştır. Bu çalışmalar neticesinde korunmuş birimler ortaya çıkarılmıştır. Dökümhane toplamda yaklaşık 10.000 m² lik bir alana sahip olup 100 X 60 m lik kurulu bir alandır (Şekil 4.51).



Şekil 4.51: Fatih Dökümhanesi' nin kurtarma kazısı çalışmalarından sonraki hali (Yazıcı, 2016).

Bu alan birbirinden 8 m lik kot farkı ile kuzey ve güney yönlü olmak üzere ayrılan iki bölümden oluşmaktadır. Kuzeyde kalan kısımda idari birimler, hamam, mescit, çeşme gibi sosyal kısımlar yer almakta olup girişi kuzeyden taç kapı ile sağlanmaktadır. Güneyde kalan kısım ise üretim alanlarından oluşmaktadır. Üç bölümden oluşan üretim alanında ortadaki alanda 2 adet demir ergitme fırını yer almaktadır (Şekil 4.52). Bu alanın hemen batısında bitişik olan kısımda su gücünün kullanıldığı kanal boşluğu yer almaktadır (Şekil 4.51). Üretim alanının sağ ve solunda bulunan alanlar ise demirin işlendiği işlik alanlarıdır. Küçük dökümhane ise 20 X 50 m lik bir

alanda kurulu olup üç izabe fırını içermektedir.. İşletme alanının batı kısmındaki fırınlardan bir tanesi ise bakır ergitme fırınıdır (Danışman ve diğ., 2012; Dervişoğlu., 2005).



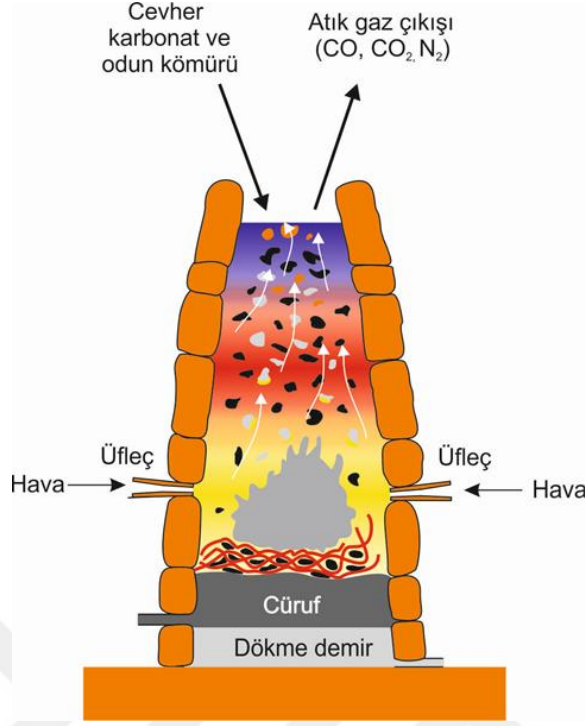
Şekil 4.52: a) Dökümhanedeki yüksek fırın kalıntısı, b) Küçük işletmedeki Renn fırını (Foto: Danışman ve diğ., 2012).

Bu işletmelerde su gücü vasıtasıyla mekanik aksamalar çalıştırılmış ve bu sayede hem fırın ateşlerinin harlanmasındaki körüklerin hem de büyük çekiçlerin kullanıldığı anlaşılmaktadır (Danışman ve diğ., 2012; Dervişoğlu., 2005).

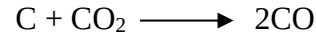
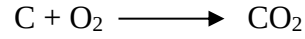
Ergitme işleminde yakıt olarak ise odun kömürü kullanılmıştır. Odun kömürlerinin stoklandığı alanlar bugün hala kalıntılarından dolayı seçilebilmektedir. Ana dökümhanenin bahçesinde GB kısmında bugün büyümüş olan ağaçların topraklarının siyah renkli olduğu görülmektedir. Küçük dökümhanenin 20 m güneyinde ise stok yapılan alanda odun kömürü tozları hala görülmektedir.

Bir yüksek fırının çalışma mekanizması ve bu işlem sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

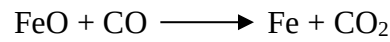
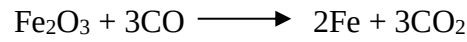
Ergitme işlemleri sırasında fırına öncelikle odun kömürü, karbonat (kireçtaşı) ve kırılmış (zenginleştirilmiş) cevher parçaları karışımı konulur (Şekil 4.53). Fırın ateşlenir ve körüklerle (üfleç) hava verilir. Bu işlemden sonra sırası ile aşağıdaki reaksiyonların gerçekleşmesi beklenir;



Şekil 4.53: Bir yüksek fırının çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.



Carbon ve oksijenin reaksiyona girmesi ile oluşan karbondioksit tekrar karbon ile reaksiyona girerek karbon monoksiti oluşturur.

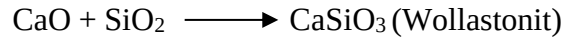
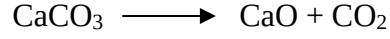


Karbon monoksit, demir cevherini indirgeyerek demir ve karbondioksite dönüştürür.

Bu işlemde sonra ergiyen demir fırının tabanına birikir. Silikatlı ergiyik (cüruf) ise yoğunluğu döküm demirden daha düşük olduğu için döküm haldeki demirin üzerinde birikir ve buradan fırın dışına boşaltılır. Ancak ergitme işlemlerinde silikatlı kısmın metalden ayrılarak

boşaltılması sorun olabilir. Bu durumda atık ergiyiğe akışkanlık kazandırabilmek için Ca eklenebilir. Bir egiyiğin Ca içeriğine göre serbest akma sıcaklıkları tablo halinde verilmiştir (Tablo 4.12) (Tylecote, 1976).

Şayet cevherin silikatlı bileşenlerden ayrılmasını kolaylaştırmak için katkı maddesi kullanılmış ise (karbonat vd.) tepkime aşağıdaki şekilde devam eder ve karbonat içerikli bir cüruf oluşur.

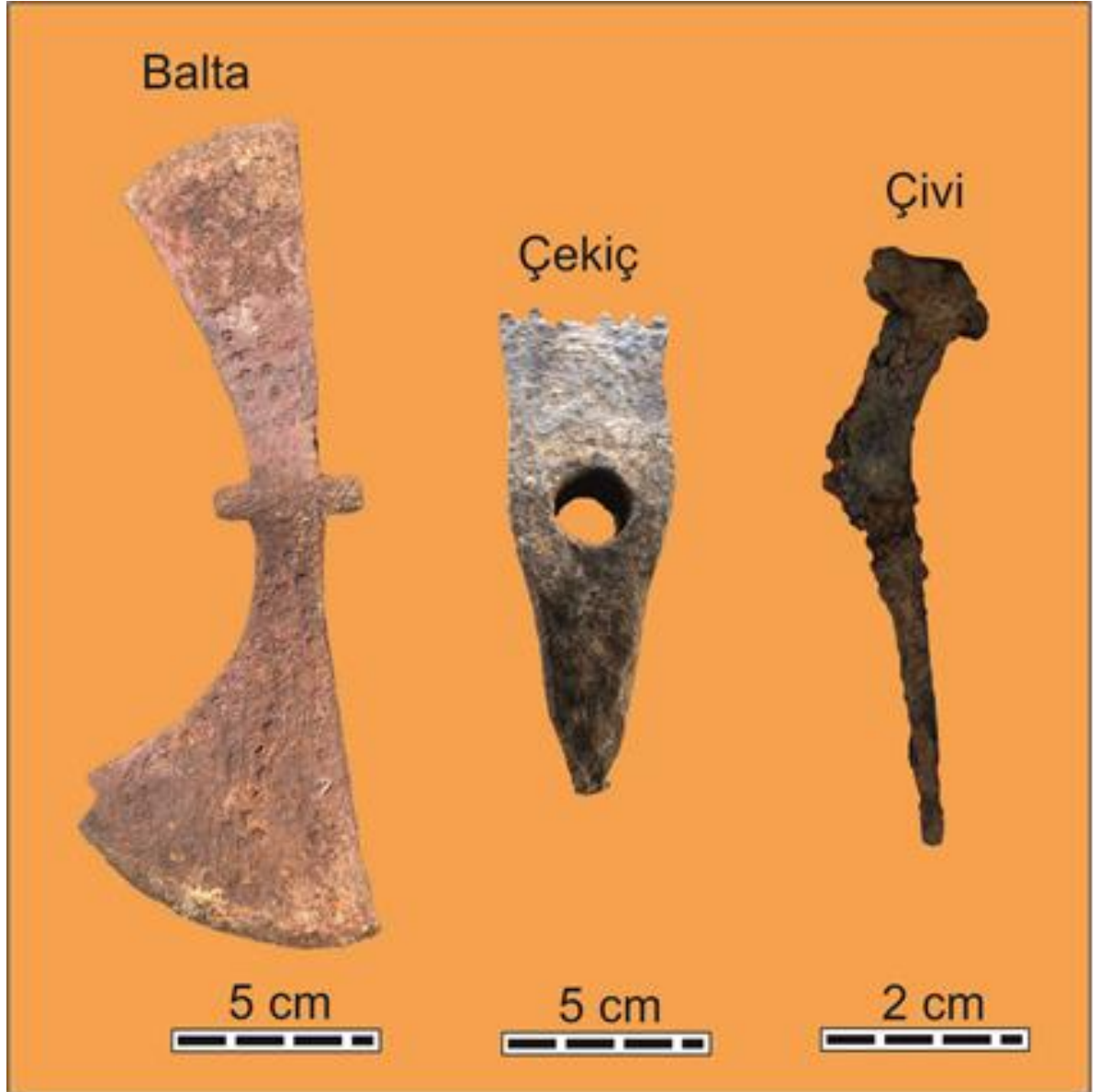


Tablo 4.12: Bileşimlerine göre cürufların serbest akma sıcaklığı (Tylecote, 1976).

Bileşim			Serbest Akma
FeO	SiO ₂	CaO	Sıcaklığı °C
78	22	0	1180
70	30	0	1200
62	38	0	1180
60	40	0	1400
59	29	12	1115
40	40	20	1150
35	35	30	1200
30	30	40	1500
0	50	50	1540

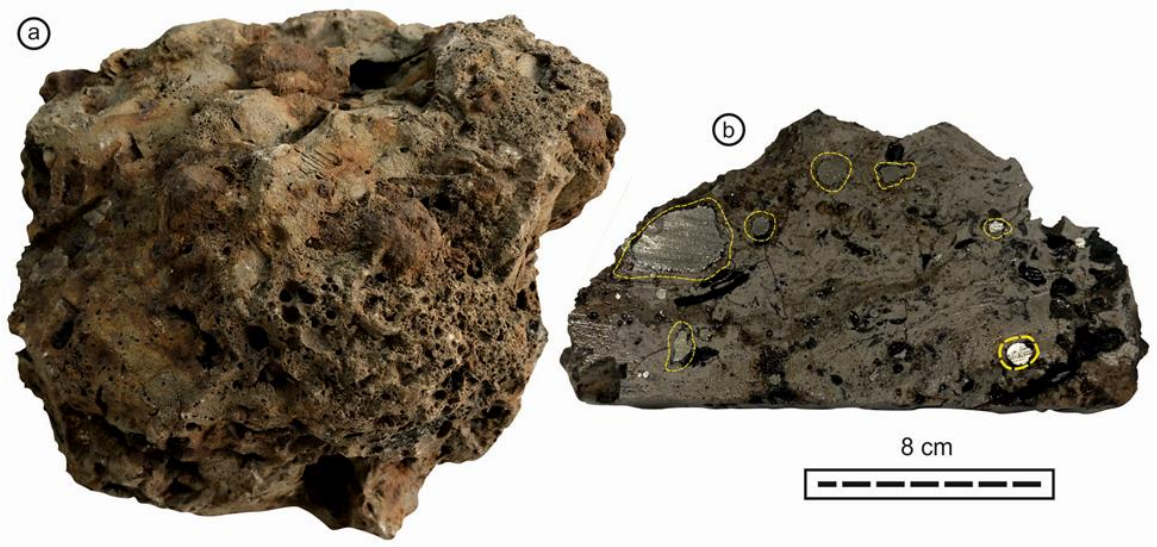
Renn fırınlarında elde edilen demirler silikat içerikli (sünger demir) olduklarından tarımsal ve günlük işlere ihtiyaç duyulan aletlerin yapımında kullanılmışlardır. Renn fırınlarında üretilen

sünger (cürufıla karışık) demirler yüksek ısıda ısıtılıp çekiçle dövülerek tel, çivi, nal, çekiç, balta vb. aletler (Şekil 4.56) üretilmiştir (Dervişoğlu, 2005).



Şekil 4.54: Fatih Dökümhanesi'ndeki Renn fırınlarında elde edilen sünger demirlerden dövülerek üretilmiş balta, çekiç ve çivi örneği (A. Sırrı TAYAN koleksiyonu).

Renn fırınlardaki ergitme işlemlerinde yüksek sıcaklıklara (1200 °C) çıkılamadığı için üretim artığı olan cürufılar % 50 ye varan oranlarda demir içeriğine sahiptirler (Şekil 4.55, a-b).



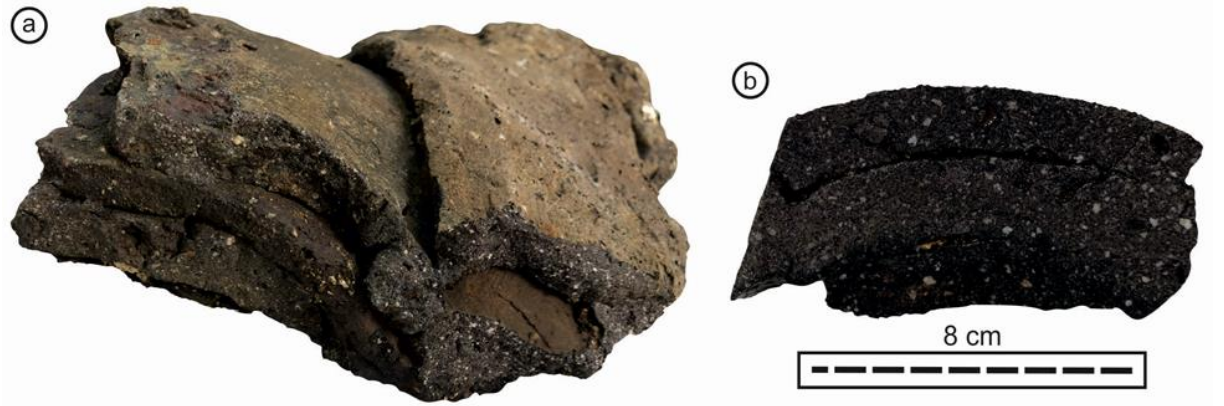
Şekil 4.55: Yüksek oranda metal demir kürecikleri içeren, gaz boşluklu renn fırın cürufu. a) Demirli kısımları oksitlenmiş dış yüzey b) Kesilerek metal demir küreciklerinin net olarak görüldüğü iç kısmı.

Yüksek fırınlarda ise pik (dökme) demirler üretilmiştir. Dökme demirler silikat içeriği çok düşük olan demirlerdir ve gülle (yuvalak) yapımında kullanılmışlardır. Bu demirler ise önce düşük fırınlarda kavrulmuş olan demirlerin yüksek fırınlarda izabe edilmesiyle elde edilmiştir (Yıldırım, 2015). Dökümhane de gülle (yuvalak) dökümü yapıldığı günümüzde Osmanlı kayıtlarından bilinmektedir. Yuvalaklar içi boş olarak küresel şekilde pik demirden üretilerek içine barut ve şarapnel konulmaktadır. Barutun ateşlenmesi ise doldurma deliğine konulan fitilin yakılması ile sağlanıyordu. Bu yuvalaklar (Şekil 4.56, a-b) ihtiyaca göre farklı çaplarda yapılabilmekteydi ve top mermisi olarak kullanılmaktaydı (Danışman ve diğ., 2012).



Şekil 4.56: Dökümhaneden alınan yuvalak örneği. a) Yuvalağın dış kısmı, b) Yuvalağın iç kısmı.

Pik demirlerin elde edilmesi sırasında açığa çıkan cürufların demir içerikleri ise çok düşüktür. Çünkü cevherler yüksek fırınlara taşınmadan önce düşük fırınlarda kavrularak kısmen safsızlıkları giderilmiştir. Ayrıca yüksek fırınlarda izabe işlemleri sırasında da cürufun metalden ayrılmasını kolaylaştırıcı madde (Flux) olarak kalsitin kullanılması sebebi ile yüksek oranda safsızlıklarından ayrılmaktadır (Şekil 4.57, a-b).



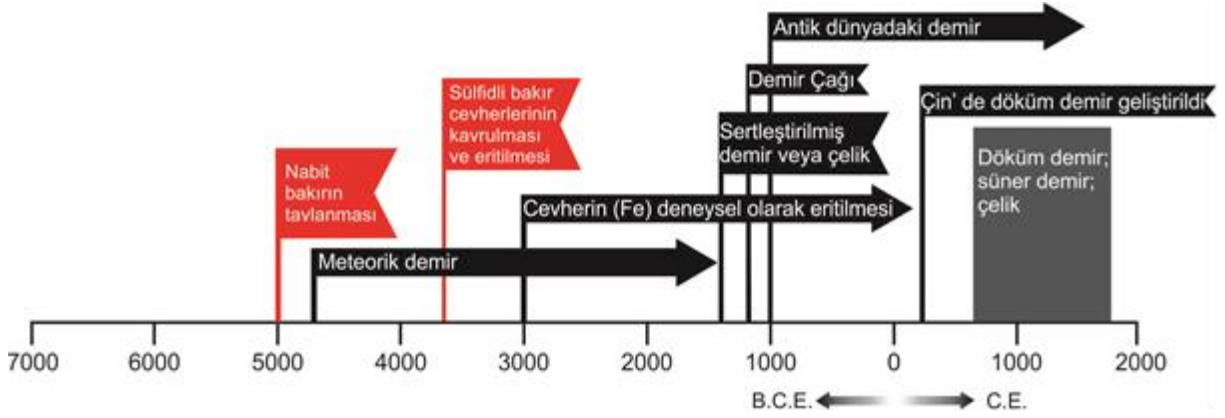
Şekil 4.57: Yüksek fırınlarda elde edilen ve demir içeriği çok düşük (%1-2) olan cüruf örneği.

Antik çağların en önemli metalinin demir olduğunu söylememiz her halde yanlış olmaz. Demir, element olarak yer kabuğundaki bolluk oranı (%5,68) majör elementlerden bir tanesidir. Ancak yer işlemlerine bağlı olarak çok farklı zenginleşme türüne ve yayılımına sahiptir.

Demirin insanoğlu tarafından kullanımı, yüksek ergime noktası ve ergitmek için gerekli olan yüksek sıcaklık sebebi ile bakırdan sonra mümkün olmuştur (Şekil 4.58). Bakır ve bronz çağında bir kaç bin yıllık ergitme tecrübesinden sonra M.Ö. 1200-1000 yılları arasında yaygın olarak demir ergitilmeye başlanmıştır. Demirin diğer metallerden bir avantajı ise karbon ile alaşım yapması (Tablo 4.13) sebebi ile daha yüksek işlenebilirlik özelliğinin olması ve sünek olmasıdır (Mainz, 2015).

Tablo 4.13: Demir alaşımları ve özellikleri (Aitchison, 1960; Mainz, 2015).

Alaşım	Karbon (C) Oranı	Fiziksel özellik
Dövme demir	< 0.1% karbon	Sünek, ısıtılarak kaynak yapılabilir fakat sertleşmemiş
Çelik	0.65% karbon	Çekme ve basınç dayanımında yüksek; sünek; kaynak yapılabilir ve sertleştirilebilir.
	1% karbon	Aletlerin bileşimi için.
	1.5% karbon	Sertliği yüksek ancak sünekliği ve kaynak özellikleri düşük
Pik demir	> 2% karbon	Sünekliğini kaybetmiş ve kaynak yapılamaz
Dökme demir	1.8 - 3.0% karbon	Saf olmayan, kırılgan bir demir formudur. Olduğu gibi işlenemez ya da şekillendirilemez. Eritilerek elde edilen yaygın demir şeklidir. Eritilerek yeniden dökülmelidir.



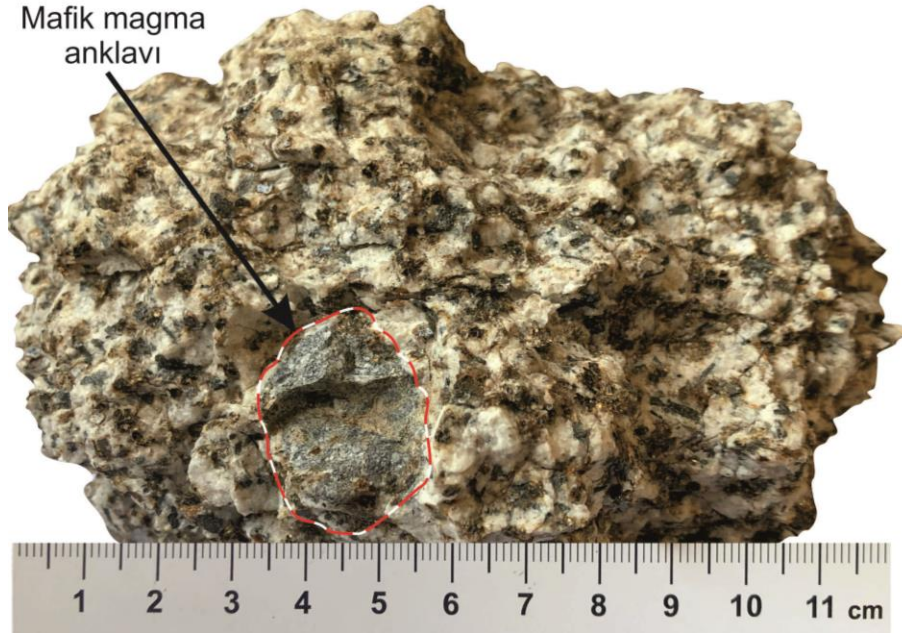
Şekil 4.58: Demirin zaman içindeki metallurjik evrimi (Mainz, 2015), (B.C.E: Milattan önce, C.E: Milattan sonra).

Demirin ilk defa nerede işlendiği bilinmemekle birlikte Alacahöyük'teki insan yapımı hançerlerin olması Anadolu'da başladığını düşündürebilir. Milattan önce 2. bin yılda insan yapımı demir arzının az olduğu ancak milattan önce yaklaşık 1200-1000 yıllarında silahlar için oldukça büyük ölçekte kullanılması dolayısıyla kademeli olarak arttığı bilinmektedir (Şekil 4.58). Çok fazla bilinmemesi ve az olması sebebi ile başlangıçta küçük mücevherlerde kullanılmıştır. Bunun dışında ise ilk hançer vb. kesici aletlerin yapımında kullanıldıkları düşünülmektedir. Bunun sebebi olarak ise döküm olarak elde edilen kalaylı ve kurşunlu bronzların kuvvetli bir darbeye karşı yeterince sünek bir davranış gösteremeyip kırılması örnek verilebilir. Gerçektende homojen olmayan ve düşük karbon içerikli çelik, dökme kalay ve tunçtan çok daha yumuşaktır (Tylcote, 2002).

M.Ö. 4. binyılın sonlarına doğru madencilik alanında önemli gelişmeler olduğu ve maden işletmelerinin artık endüstriyel olarak işletilmeye başlandığı bilinmektedir (Strahm, 1994; Yalçın, 2000a, 2016). Bakırın yüz yıllar boyu işlenmesi neticesinde kazanılan tecrübe ile demir de ergitilmeye başlanmıştır. Anadolu'da ilk defa bu dönemde önemli demir minerallerini ergitmeyi ve demir elde etmeyi başarmıştır. Bu sayede insanoğlunun uygarlaşmasında önemli bir adım daha atılmıştır. Milattan önce 2. bin yılın sonlarından itibaren artık demir insanların günlük hayatta kullandığı bir metal haline gelmiştir (Yalçın, 1998, 2016).

4.2.3.2. Cevher Mineralojisi ve Petrografisi

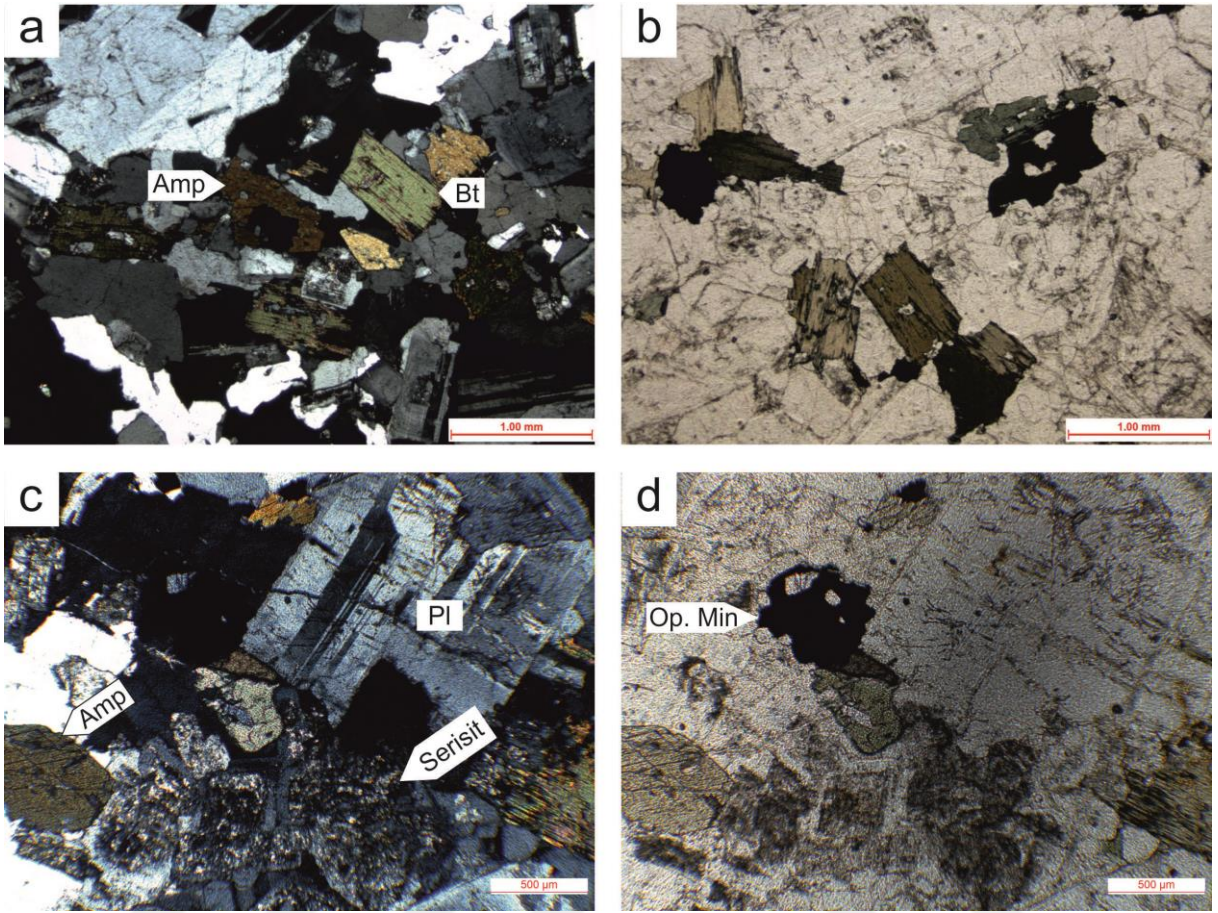
Demir cevherini teşkil eden granodiyoritler el örneği düzeyinde; grimsi, siyahımsı, yeşilimsi renkli, orta iri taneli, homojen bir kayadır (Şekil 4.59). Mineralojik bileşim olarak açık renkli minerallerin oranı % 70 mafik minerallerin oranı ise % 30 civarındadır. Tüm açık renkli bileşenler içinde kuvars oranı % 20'den fazladır. Feldspat olarak ortoklazdan ziyade plajiyoklaz daha yaygındır. Koyu renkli minerallerden amfiboller çok yaygın olup bozunmadan korunmuş, yüzeyi parlayan ve çubuğumsu prizmatik biçimlerde, yeşilimsi, siyahımsı renklidir. Pulsu özellikli siyah renkli biyotit mineralleri gözlenmektedir. Biyotitler dilinimli ve kenarları boyunca oksidasyona uğramıştır. Kayaç genel olarak oksitlenmiş ve paslı bir görünüme sahiptir. Bu bozunmalardan dolayı gevşek ve dağınık bir dokuya sahip olup ayrılmaya çok müsaittir. Mafik magma damlacıkları şeklinde 1-35 cm boyutlarında kenarları çok keskin olmayan anklavlar içermektedir. Bu anklavlar çok ince taneli olup içinde bulunduğu kayaca göre daha mafik bir yapıya sahiptir (Şekil 4.59). İçerisinde mafik magma damlacıkları (Şekil 4.59) içermesi sebebi ile magma mixing / mingling olayı sonucu meydana gelmiş hibrit bir magma olduğu anlaşılmaktadır. Granodiyoritler, DİKiçindeki kayalardan en geniş yayılıma sahip olup KB-GD uzanımlıdır. Küresel ayrışma ve arenalaşma yaygın olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.59: Demirköy intrüzif kompleksinden mafik magma damlacıkları içeren ayrılmış ve dağınık yapıya sahip granodiyorit.

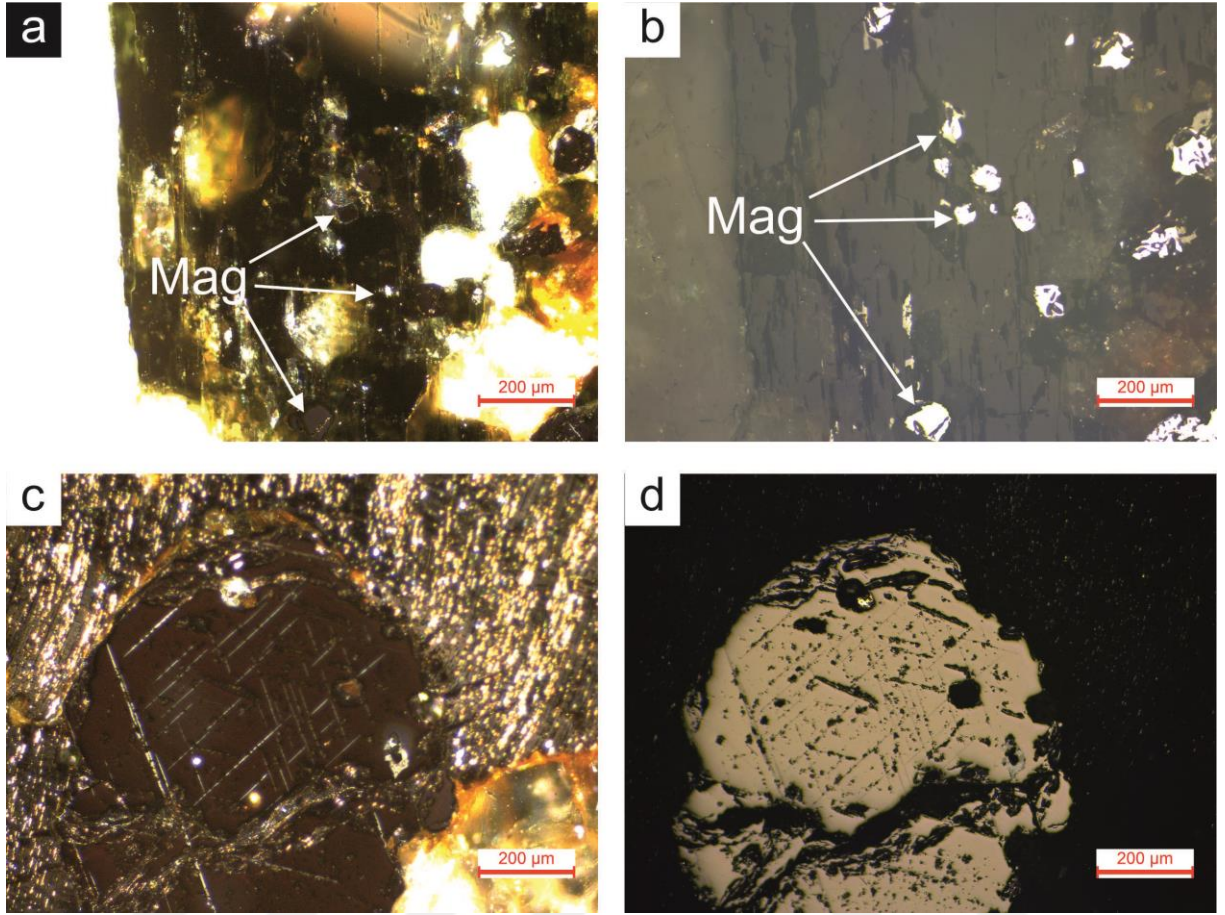
Mikroskopik incelemelerle kayanın holokristalen hipidiyomorf taneler dokulu olduğu belirlenmiştir. Kayanın ana bileşimini; kuvars, plajiyoklaz, ortoklaz, biyotit, amfibol mineralleri oluşturmaktadır (Şekil 4.60). Tali bileşen olarak sfen gözlenmiştir. Bileşimindeki taneler arası kristalleşmiş kuvarslar özsekilsiz ve dalgalı sönmelidir.

Plajiyoklazlar, yarı özsekilli prizmatik kristaller halinde, bazıları zonlu dokulu olup, oligoklaz serisitleşme, killesme, ters sossoritleşme ve epidotlaşma türü bozunmalar gözlenmektedir (Şekil 4.60). Alkali feldispatlar ortoklaz kompozisyonlu olup yer yer pertitik dokulu ve orta irilikte kristallerden oluşmaktadır. Nispeten iri kristallerinde ince mineral kapanımlarının gözlemlendiği monzonitik doku gözlenmektedir. Serisit ve killesme türü bozunmalar göstermektedir (Şekil 4.60). Mafik mineralleri çoğunlukla amfibol, biyotit ve çok az magmasal uralitleşmeye bağlı kalıntı şeklinde gözlenen piroksen kristallerinden oluşmaktadır. Amfiboller felsik minerallere nispetene iri, yarı özsekilli, poikitik dokulu ve kahvemsimsi yeşilimsi renk tonlarında gözlenmiştir. Basit ikizlenmelidir. 120° açıyla çift yönlü ve tek yönlü dilinim gösteren kristallerin varlığı gözlenmiştir. Tek yönde dilinim gösteren amfibol kristalleri biyotitleşme göstermektedir. Biyotitler amfibollerle birlikte levhamsı şekilde yarı özsekilli olarak gözlenmektedir (Şekil 4.60). Bazı bölümlerde hidrobiyotitleşmeye uğramıştır. Ayrıca biyotitler üzerinde opasitleşme ve opaklaşma da gözlenmektedir. Piroksenler az olup magmasal uralitleşmeye uğrayarak amfibole dönüşmüştür. Genelde bu ikincil amfiboller üzerinde kalıntı olarak gözlenmektedir. Tali mineral olarak öz sekilli sfen ve bazı bölümlerde bol opak mineral, demiroksit kristalleri içermektedir. Ayrıca aksesuar olarak kıvılcımsı kahverenkli tek magmatik epidot minerali olan allanit mineralleri de gözlenmektedir.



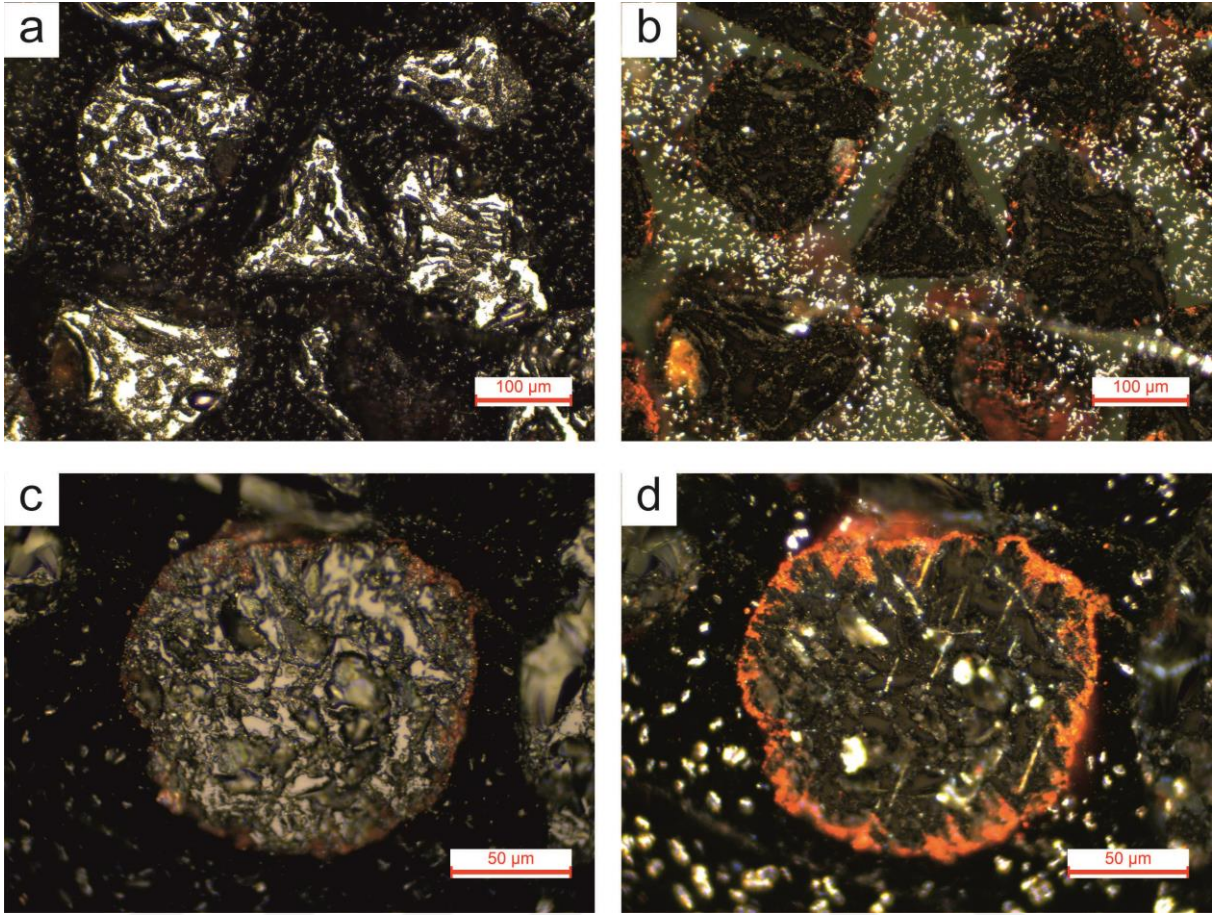
Şekil 4.60: Demirköy granodiyoritlerine ait ince kesit mikrofotografaları. a-b) Granodiyoritlerin holokristalin hipidiyomorf dokusu, c-d) Çift yönde dilinim gösteren amfiboller ile zonlu plajiyoklazlar ve plajiyoklazlarda görülen serisitleşme, e-f) Magmatik olarak oluşan tek epidot minerali; allanitler.

Magnetit serisi granodiyoritlerin % 0,1 - 2 yi geçmemek üzere magnetit, ilmenit, hematit gibi opak mineraller içerdiği bilinmektedir. Bu opak minerallerin genellikle % 90 ını magnetit teşkil etmektedir. Magnetitler genellikle koyu renkli minerallerin içinde ya da onlarla yakın ilişkili olarak bulunabilmektedirler (Ishihara, 1975, 1977, 1981; Boztuğ, 1989). DİK' ne ait granodiyoritlerden hazırlanan parlatma kesitlerinde magnetit mineralleri saptanmıştır. Magnetit mineralleri gerçekten de çoğunlukla koyu renkli amfibol mineralleri içinde görülmektedir (Şekil 4.61, a-b).



Şekil 4.61: Demirköy granodiyoritlerine ait parlatma kesitlerinin mikrofotografı. a-b) Amfibol mineralleri içerisindeki magnetit mineralleri, c-d) Magnetit minerallerinin kristalografik eksen düzlemleri boyunca gelişen magnetit-ilmenit ayrışım lamelleri.

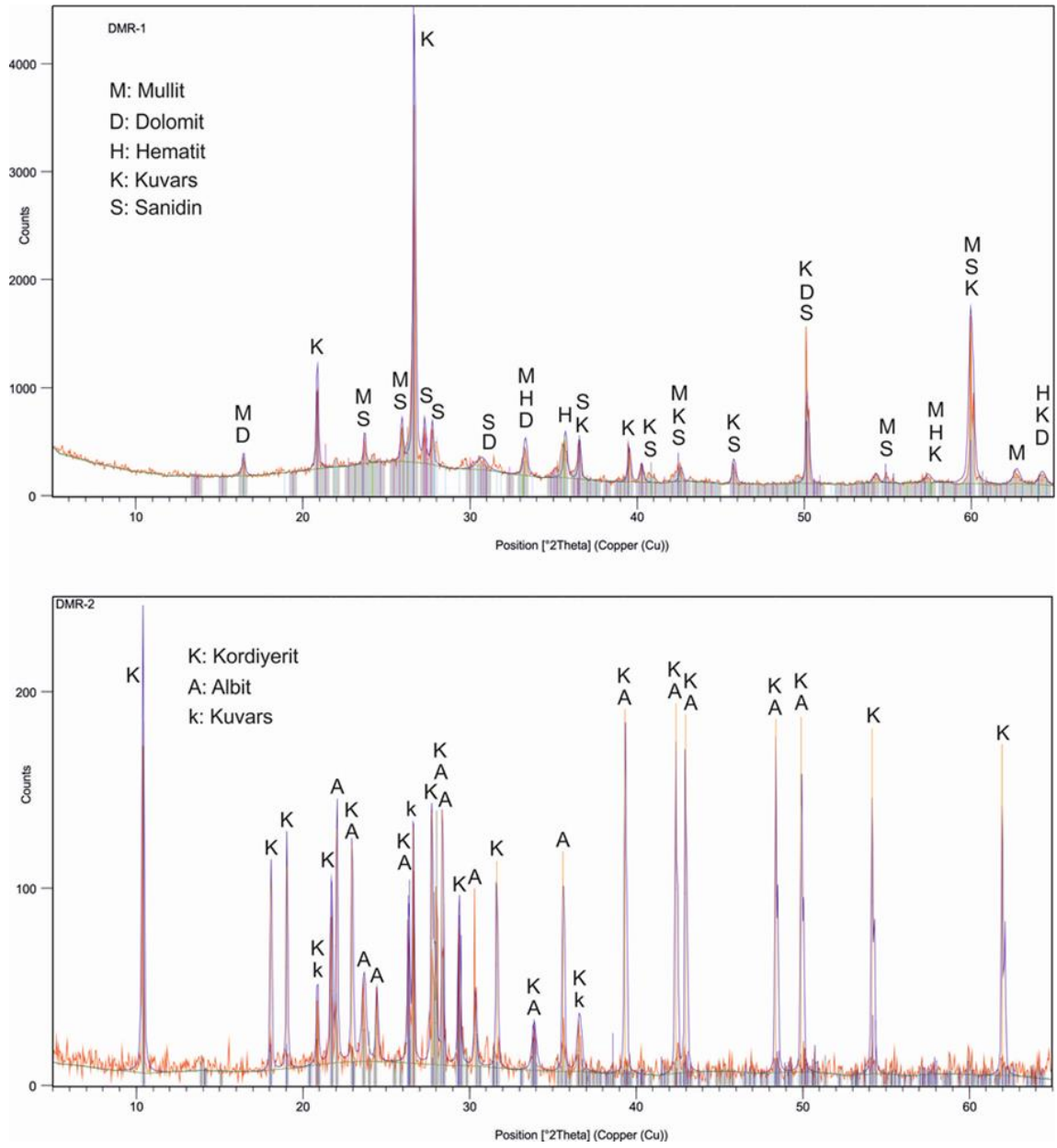
Plütonik kütlelerdeki azalan sıcaklıklarla birlikte katı çözeltilerden ilmenit çözülebilir. Plütonik sokulumlardaki titan, ilmenit olarak bulunabilir. Fe^{3+} yüksek sıcaklıklarda Al, Ti, V, Cr ile yer değiştirebilir. Fe_2TiO_4 , $FeTiO_3$ ile birlikte karışık kristal formlarına ek olarak başta magnetitlerin kafes yapısına girebilirler. Bu şekilde magnetit mineralleri içinde magnetit – ilmenit ayrışım lamelleri oluşur (He, 2015; Ishihara, 1975, 1977, 1981; Weibel, 2003; Karşı, 2008; Boztuğ, 1989). Bu lameller DİK' e ait intrüzif kayalardaki magnetitlerin kristalografik eksen düzlemleri boyunca görülür (Şekil 4.61, c-d; Şekil 4.62, c-d).



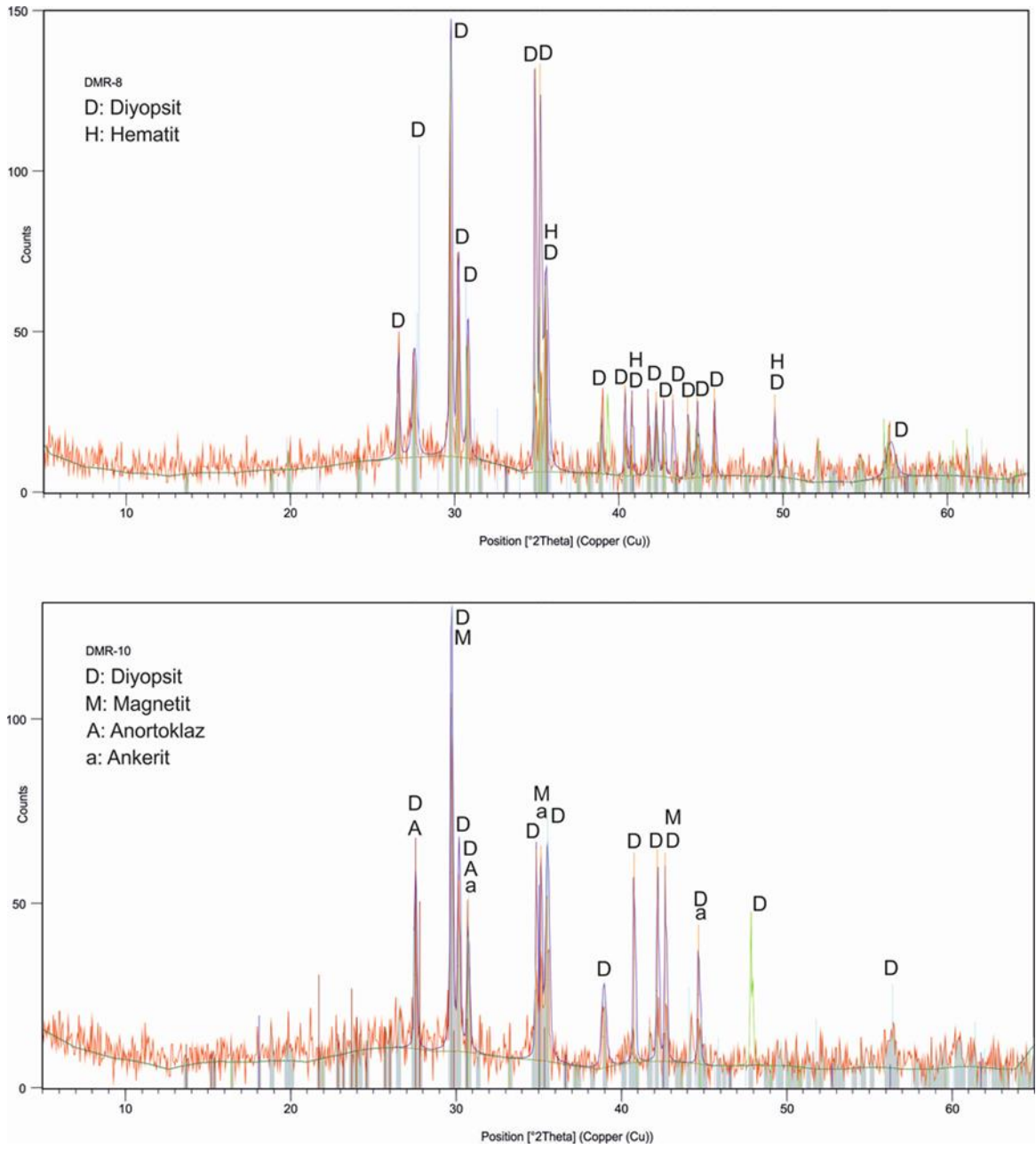
Şekil 4.62: Demirköy granodiyoritlerine ait parlatma kesitlerinin mikrofotografaları. a-b) Magnetit minerallerinde görülen tipik özşekilli magnetit oktaederleri, c-d) Derelerde zenginleşen magnetit kumlarındaki magnetitlerin kristal kenarları boyunca gelişen kırmızı toprağımsı renkli, oksitlenme ürünü götit gelişimi.

4.2.3.3. Cüruf Mineralojisi

Demirköy Fatih Dökümhanesi'nden alınan cüruf örneklerinden incekesit ve parlak kesit ve XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile dolomit, kuvars, sanidin, anortoklaz, hematit, magnetit, albit, diyopsit, ojit, lösit, ankerit, mullit, kordiyerit minerallerinin geliştiği saptanmıştır (Şekil 4.63; 4.64).



Şekil 4.63: Dmr-1 ve Dmr-2 nolu cüruf numunelerine ait X-Işını kırınım grafikleri.

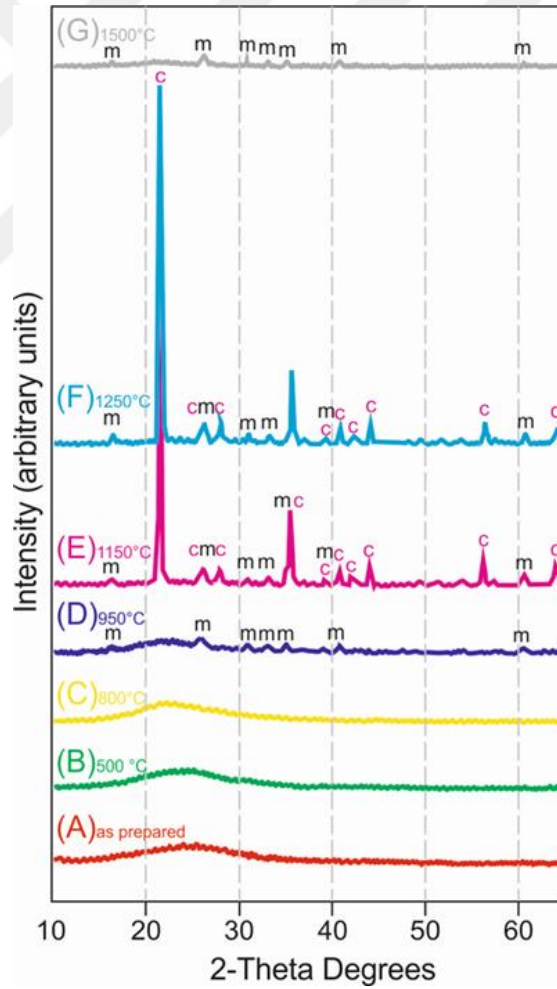


Şekil 4.64: Dmr-8 ve Dmr-10 nolu cüruf numunelerine ait X-Işını kırınım grafikleri.

Mullit nadir bir alüminyum silikat mineralidir. İki ayrı formu vardır; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Nezosilikat grubundan olup $3,17 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Bir malzeme olarak ise alüminyum ve silisyumun sinterlenme işlemleri ile üretilmektedir. Sentetik mullit ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ürünleri hem geçirimsiz hem de gözenekli formlarda bulunur. Yoğun sinterlenmiş (geçirimsiz) mullit yüksek mukavemet ve termal şok direncine sahiptir. Gözenekli mullit ise düşük termal genleşme özelliğine ve yüksek bir dayanım gücüne sahiptir.

(<https://www.earthwaterfire.com/technical-ceramics-materials/>). Mullitin çok düşük termal genleşmesi, kristal yapısındaki oktahedra ve tetrahedranın özel uzaysal bağlantısının doğrudan bir sonucudur (Schneider ve diğ., 2015). Almanya Hessen bölgesindeki 50 ayrı arkeolojik ve arkeolojik olmayan potaların SEM-EDX ve XRD analizleri ile yapılan incelemelerde, potaların düşük akıllı kaolinitik kilden yapıldığı ve kuvars kumu ile karıştırıldığı ve bu sayede 1300 °C nin üzerindeki sıcaklıklara ulaşıldığını tespit edilmiştir (Torres ve diğ., 2008).

Sonuç olarak mullit' in düşük termal genleşme özelliği ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanımlı olması eski zamanlardan buyana fırın ve çeşitli ısıtıcı yapımlarında malzeme olarak tercih edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.65: Farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi sonrası silika-alumina nanoparçacıklarının X-Işını kırınım grafikleri (Song ve diğ., 2018). (c: kristobalit, m: mullit).

Song ve diğ., 2018 yapmış oldukları deneysel çalışmada alüminyum ve silisyum nanopartiküllerinden oluşan amorf malzemeyi farklı sıcaklıklarda kalsine ederek sıcaklık değişimi ile amorf malzemenin davranışını gözlemlemişlerdir. 800 °C'ye kadar ısıtılan malzemenin amorf yapısını koruduğunu tespit etmişlerdir. 950 °C'de ise sıcaklığa bağlı olarak kristal fazların ortaya çıkmaya başladığını ileri sürmüşlerdir. 1150 °C'de pik vermeye başlayan kristobalit 1500 °C'de sistemden ayrılmakta ve bu sıcaklıktan sonra sadece mullit sistemde kalmaktadır (Şekil 4.65).

Kordiyerit ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$) ve mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) çeşitli alanlarda teknik olarak kullanılabilecek önemli seramikler için gerekli özelliklere sahiptirler. Düşük dielektrik sabiti, yüksek direnç, yüksek termal ve kimyasal stabilite ve kordieritin çok düşük termal genleşme katsayısı, düşük işleme maliyetleri sebebiyle potansiyel olarak kullanılacak bir malzemeyi karakterize etmektedirler. Mullite ise yüksek sıcaklıklarda bile mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Kordiyerit ve mullit bileşimi ile mekanik davranışı iyileştirmek mümkündür (Camerucci ve diğ., 2001). Kordiyerit ve mullit, sırasıyla % 70 - % 30 oranında karıştırılarak termol şok direnci yüksek bir seramik malzeme olarak ta kullanılabilmektedir (Kiattisaksophon ve diğ., 2008).

Yıldırım, 2011 yapmış olduğu çalışmada Demirköy Fatih Dökümhanesi için 19. yy'da, dökümhanedeki üretim koşullarını iyileştirmek amacıyla farklı zamanlarda uzmanların getirtildiğini Osmanlı arşivlerine dayandırmaktadır. Üretim koşullarındaki iyileştirme kapsamında, fırın yapımında, ya da fırının iç kaplamasında (astarlama) kordiyerit ve mullit bileşiminde bir malzeme kullanılmış olabilir.

Benzer şekilde Belford ve diğ., 2007 Coalbrookdale da 17. yy'ın başlarında (1619 yılında) Sir Basil Brooke tarafından yaptırılan fırınlarda sementasyon çeliğinin elde edilmesini anlattıkları çalışmada bir fırının iç yüzeyini temsil eden camsılaşmış bir numune (1 nolu örnek) ve bir tuğlaya yapışmış taş parçasını (2 nolu örnek) incelemiş ve 2 nolu örnekte yaptığı XRD analizlerinde kordiyerit ve mullit minerallerini tespit etmiştir. Bu durumun da yüksek sıcaklıktaki reaksiyonların bir sonucu olarak kordiyerit oluşumuna rağmen fırın için kullanılan tuğlaların 1465°C'ye kadar erimeceğinin ifadesi olarak kabul etmiştir. (Belford ve diğ., 2004).

Demirköy Fatih Dökümhanesinin 1913 yılında bir İngiliz şirketine 99 yıllığına ihale edildiği ve I. Dünya Savaşı'nın çıkması üzerine sözleşmenin 1916 yılında fesih edildiği bilinmektedir

(Yıldırım, 2015). 19 - 20. yy aralığında Demirköy Fatih Dökümhanesinde üretimde iyileştirme amacıyla düzenlemelerin yapılması veya bir İngiliz şirketine kiralanmış olması Coalbrookdale da 17. yy'ın başlarında kullanılan teknolojinin Demirköy Fatih Dökümhanesinde de kullanılmış olabileceğine işaret etmektedir. Çünkü kazılarda her sezonda, yerli tuğlaların yanı sıra ithal ateş tuğla örnekleri görüldüğü bilinmektedir. Farklı damga, ölçü ve boyutlarında olan bu tuğlaların üzerinde COWEN, “ANOHAM & SONS WORTLEY, LEEDS” gibi ingiliz damgaları yer almaktadır (Danışman ve diğ, 2007).

X-Işını kırınım grafiklerinde tespit edilen dolomit ve kuvars minerallerinin kökeni ıstranca masifi içindeki kırıntılı ve karbonatlı kayaçlar olabileceği gibi kuvarslar ayrışan demirköy intrüzif kompleksi kaynaklıda olabilir. Cüruf içindeki hematit ve magnetit minerallerinin varlığı, ergitme işlemi sonucu silikat ile demir fazlarının tam olarak ayrılamadığını ifade etmektedir.

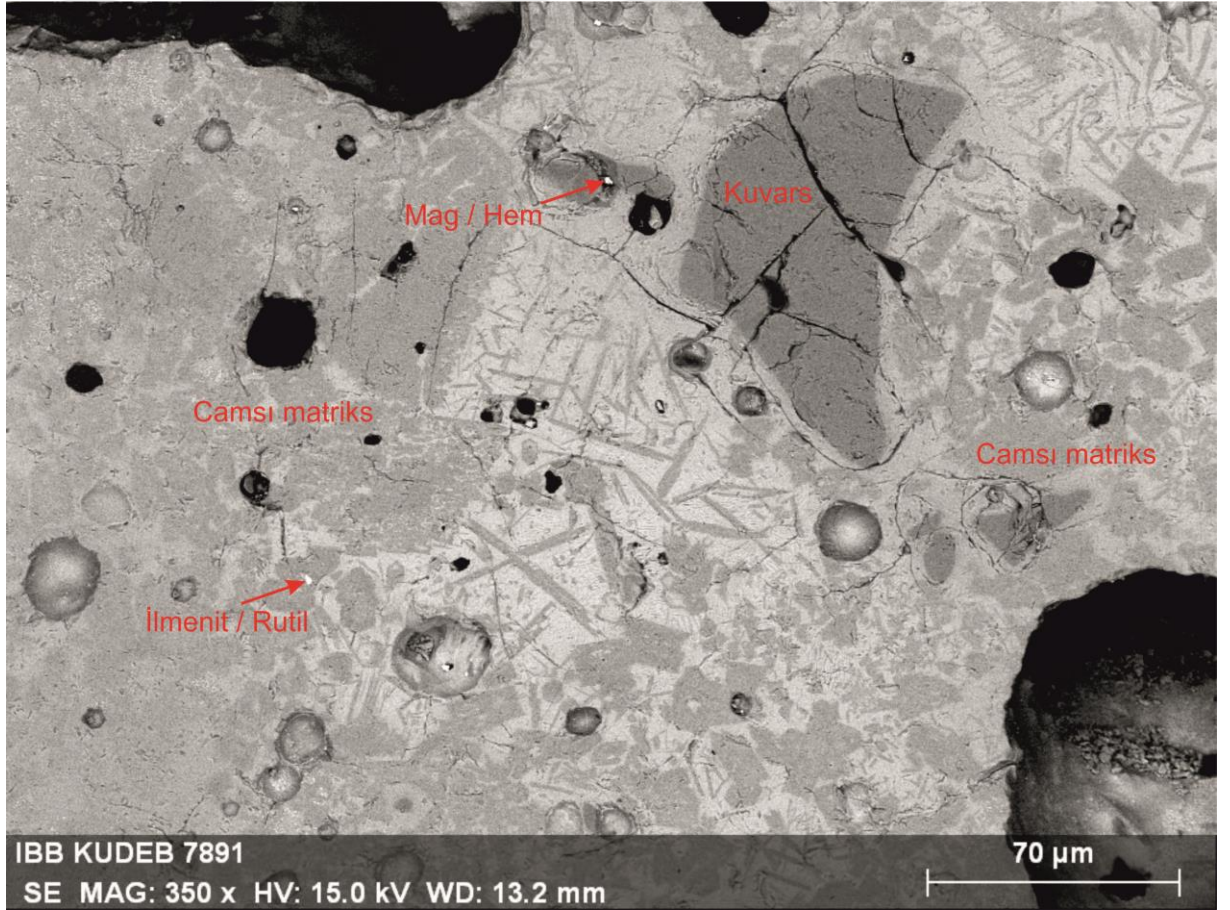
Kramar ve diğ. (2015)' e göre ojit ve diyopsit gibi Ca' ca zengin mineraller, ergitme işlemi sırasında ergitmeyi kolaylaştırmak için kullanılan ergitici madde (flux) ya da fırınların kaplamasında kullanılan (fırın astarı malzemesi) malzemelerden kaynaklanmış olabilir.

Ankerit [$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$] kimyasal bileşim olarak bünyesine Fe almış bir dolomit türüdür. Ergitilecek olan cevher ne kadar zenginleştirilsede istenmeyen bileşenler kalmaktadır. Ergitme sırasında cevherden dolomitin bünyesine giren Fe elementleri ile ankerit mineralleri oluşmuş olabilir.

4.2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Çalışmaları

Demirköy Fatih Dökümhanesindeki demir ergitme işlemlerinde, granitlerden ayrışarak dere yataklarında ve taşkın düzlüklerinde zenginleşen, aynı zaman da arenalaşarak zenginleşen plaser tipi cevherler kullanılmıştır. Bu cevher magnetit, rutil, ilmenit, zirkon gibi ağır mineraller bakımından zenginleşmiştir. Ağır mineraller bakımından zenginleşmiş cevherlerin ergitilmesi sonucu atık olarak oluşan cüruflarda kimyasal analiz yanında SEM-EDX analizleri de yapılmıştır.

Yapılan SEM-EDX incelemelerinde cürufların ana bileşeninin camsı bir matriksten ($\text{Ca.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) oluştuğu görülmüştür. Camsı matriks iki ayrı faz olarak tanımlanmıştır. Camsı matriks zaman zaman fayalit ile birlikte bulunmaktadır. Fayalit faz ise daha çok demir kürecikleri ile birlikte görülmektedir. Fayalit fazların ana bileşeni fayalit (Fe_2SiO_4), vüstit (FeO) dir (Tablo 4.13). Matriks içerisinde ise 5-70 mikron arasında değişen boyutlarda kuvars ve 1-2 mikron arasında değişen boyutlarda rutil/ilmenit parçaları tespit edilmiştir (Şekil 4.66). Bu durum ise ergitmede kullanılan cevherlerin granitlerden ayrışarak zenginleştirildiği ve ağır mineralleri de bünyesinde bulundurduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.66: Dmr-2 nolu demir cürufu örneğine ait camsı hamur içerisindeki titanit, kuvars parçası ve demir kürecikleri.

Silisyum, farklı koşullarda farklı şekillerde (kuvars, tridimit, kristobalit) kristallenebilir. Örneğin tridimit 870 °C de kristallenmeye başlar ve 1050 °C de kristobalit' e dönüşür. Ancak

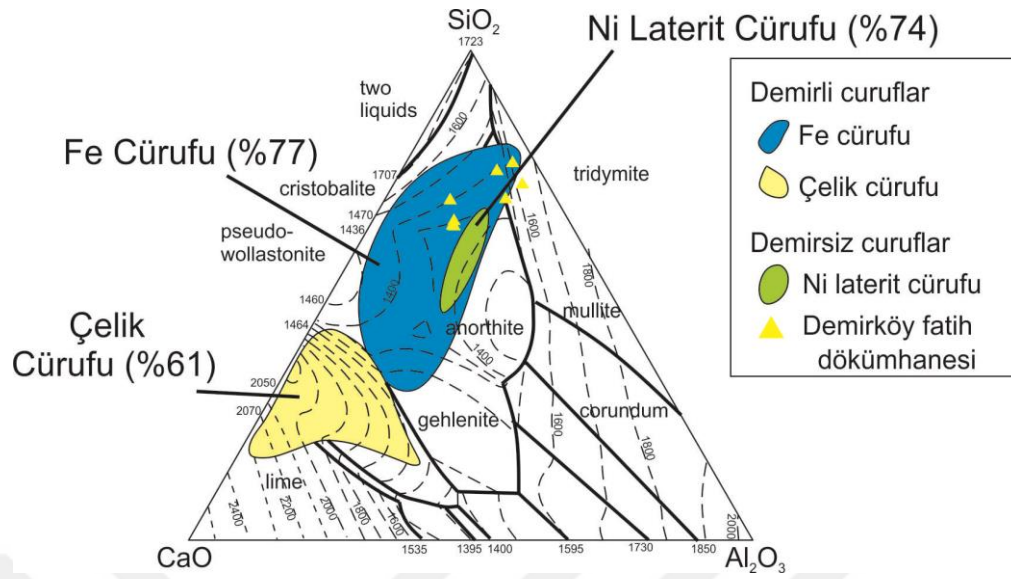
tridimit saf β -kuvarsdan oluşmaz. Bunun için farklı bileşiklerin eser miktarları da sistemde olması gerekir. Aksi takdirde β -kuvars-tridimit geçişi atlanır ve β -kuvars, tridimit fazı oluşmadan 1050 ° C 'de doğrudan kristobalite geçiş yapar. Tridimitin kristobalite dönüşüm sıcaklığı 1470 ° C olmasına rağmen, Al_2O_3 ilavesiyle azalmaktadır (Arahorı, 1987; Kihara, 2010; Deer, 2012; Heaney, 1994).

Tablo 4.14: Dmr-2 nolu cüruf örneğinin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.

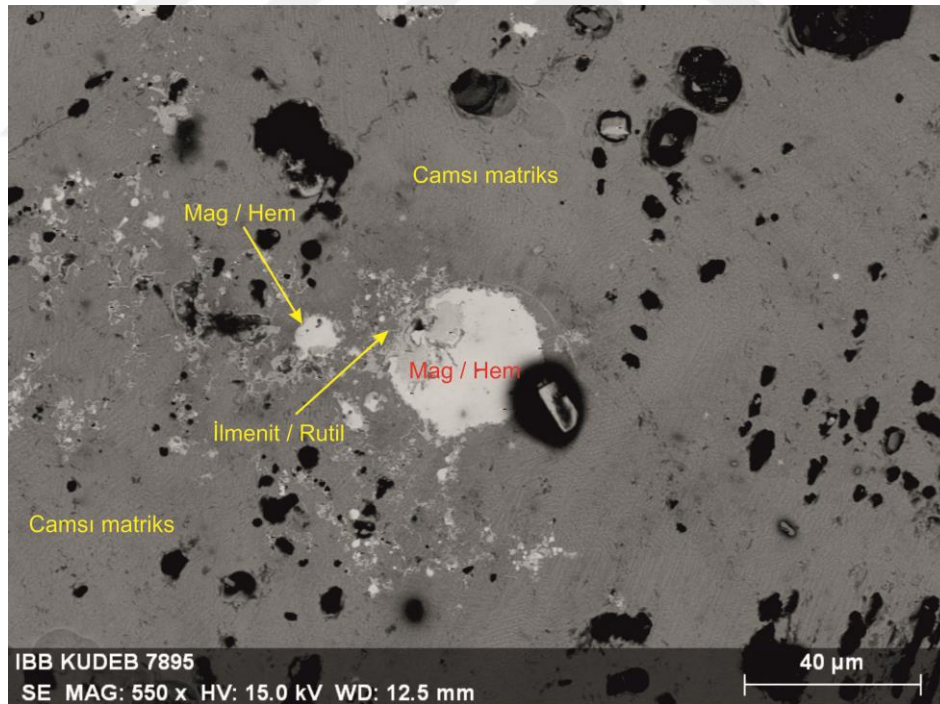
Ölçüm No	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5	SO_3	Total
1	59,96	17,52	2,43	2,88	2,04	2,91	10,54	1,31	0,11	0,16		99,86
2	52,74	28,61	0,66	4,87	0,37	11	1,52	0,08	0,16			100,01
3	58,14	15,98	2,72	2,4	2,27	2,56	14,06	1,52	0,16	0,17		99,98
4	95	2,46	0,48	0,47	0,22	0,29	1,05		0,01		0,01	99,99
5	57,6	22,21	1,35	3,91	1,25	6,91	5,91	0,53	0,12	0,08	0,04	99,91
6	58,9	15,22	2,44	2,55	2,15	3,51	12,92	1,49	0,33	0,37	0,07	99,95
7	53,68	26,83	1,05	4,32	0,7	10	2,89	0,23		0,1	0,02	99,82
8	55,15	14,75	4,39	1,98	0,46	1,97	17,01	2,36	0,27		0,09	98,43
9	55,03	14,73	3,96	2,04	1,86	2,44	17,68	1,63	0,24	0,33	0,06	100
10	21,61	6,3	1,09	1,9	0,75	0,88	48,37	0,01			1,01	81,92
11	67,13	14,81	1,81	2,48	3,4	2,35	7,21	0,64		0,09		99,92
12	62,97	16,24	2,45	2,42	2,76	2,49	9,26	0,96	0,18	0,2	0,01	99,94
13	50,14	31,51	10,22	0,78	0,74	0,6	5,47	0,24	0,11	0,09	0,06	99,96
14	11,47	9,72	4,06	0,81	0,31	0,61	17,57	55,06	0,14	0,15		99,9

Dmr-2 nolu örneklerde yapılan SEM-EDX analizleri sonucunda SiO_2 oranı %95 olarak ölçülen bileşimler saptanmıştır. Aynı zamanda demir cürufalarının SEM-EDX analizlerinin yapıldığı 8 ayrı numunenin ortalama kimyasal bileşimleri SiO_2 - CaO - Al_2O_3 üçlü diyagramında incelenmiştir. Silis içeriği açısından da cüruf örneklerinin kristobalit ve tridimit aralığında oldukları gözlenmiştir. Bu durum SEM-EDX analizlerinde görülen silisli bileşimlerin olasılıkla tridimit veya kristobalit olabileceğine işaret etmektedir.

Piatak (2014) tarafından 150'den fazla çalışmaya dayanarak farklı cüruf türlerinin mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin incelendiği ve üçlü diyagramlarla sınıflandırıldığı uç üyeler açısından da Fatih Dökümhanesi cürufalarının Fe'li cürufalar alanına girdiği ve sıcaklık olarak 1400 - 1700 °C sıcaklık aralıklarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.67).



Şekil 4.67: $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ üçlü diyagramında Fatih Dökümhanesi cürufalarının kimyasal bileşimi (Levin, 1964; Piatak, 2014 den düzenlenmiştir).



Şekil 4.68: Dmr-4-1 nolu demir cürufu örneğine ait camsı matiks içerisindeki rutil/ilmenit ve demiroksit dolgulamaları.

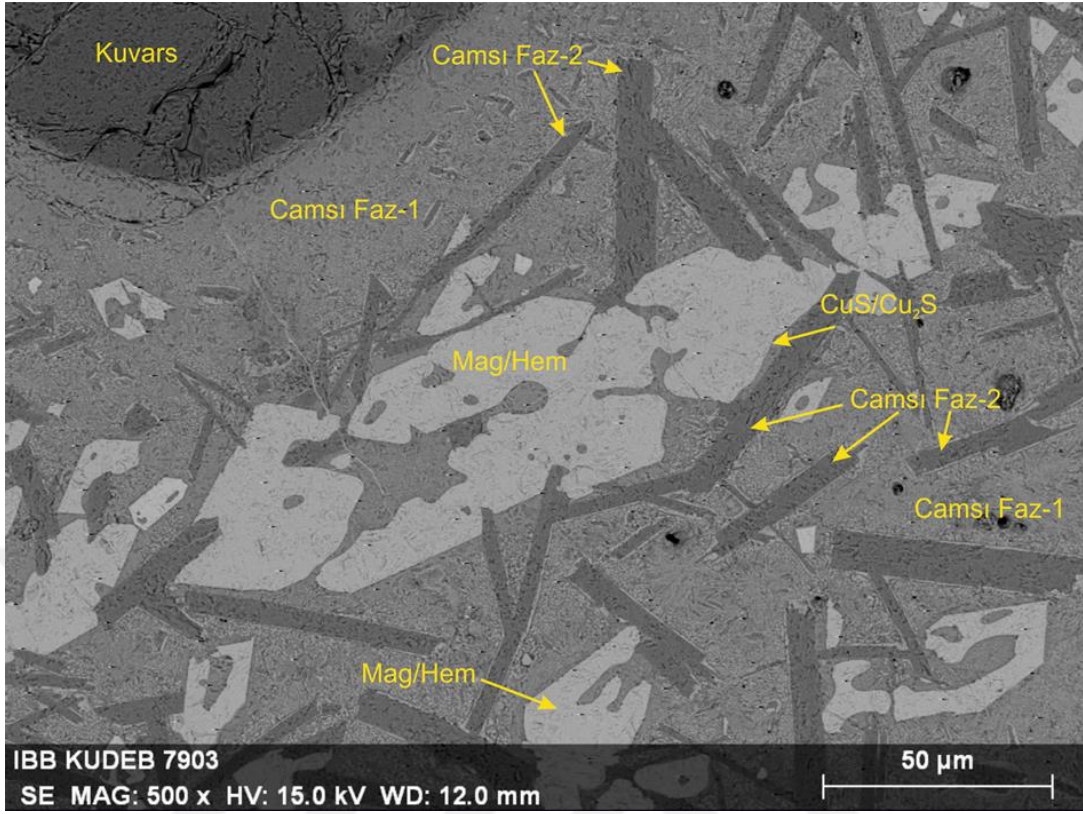
Tabiatta metalik madenler, genellikle oksitler ve/veya sülfürler olarak bulunurlar. İzabe işlemleri sırasında ise cevher yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için istenmeyen safsızlıklar

metalden ayrılarak cüruf içerisinde kalır. Elde edilmek istenen metal dışındaki safsızlıklarla birlikte geriye kalan silikatlı kısım cürufu oluşturmaktadır.

Tablo 4.15: Dmr-4 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.

Ölçüm No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	MnO	Vanadium	Total
1	6,18	1,54	0,78	0,23	0,24	1,31	88,14	0,73		0,49	99,86
2	8,78	2,08	1,26	0,45	0,32	1,93	82,15	1,45		1,13	100,01
3	51,2	12,8	6,3	2,18	3,5	16,32	0,47	5,21	1,17	0,01	99,61
4	50,05	12,41	6,93	1,82	2,93	17,36	0,44	6,01	1,18	0,15	99,78
5	9,58	2,71	1,5	0,84	0,38	2,23	77,57	1,85	0,05	1,23	99,42
6	30,99	7,82	1,24	0,58	1,23	6,51	6,26	39,71	0,48	4,69	99,66
7	54,35	13,31	1,74	0,49	2,01	12,23	4,07	9,23	1,38	0,7	99,85
8	6,35	1,74	1,04	0,32	0,19	1,74	85,29	2,42			99,49
9	5,89	1,59	0,77	0,39	0,23	1,81	3,73	78,62	0,09	6,8	99,92
10	6,47	1,78	0,93	0,32	0,31	2,14	2,48	80,25	0,14	5,06	99,88
11	50,41	12,12	4,75	0,9	2,24	13,61	4,41	9,55	1,11	0,49	99,74
12	46,66	8,87	10,91	1,01	0,99	20,02	1,32	8,43	1,14		99,86
13	46,76	9,02	10,17	0,91	0,97	20,24	1,17	8,64	1,17	0,08	99,52
14	49,54	12,16	7,36	1,35	1,99	16,69	1,24	7,4	1,26	0,17	99,57
15	45,86	8,74	11,77	1,56	0,91	19,41	1,47	8,23	1,16	0,17	99,75

Zenginleştirilmiş kumlarda magnetit ile birlikte zenginleşen ilmenitte fırına girdiği için cüruflarda safsızlık olarak birikebilmektedir. Ayrıca, izabe işlemleri sırasında metal külçeyi oluşturmak için belirli yönde hareket eden demir ergiyikleri bir araya gelebilmek için yeterli süreyi bulamadıkları için cüruflar içinde askıda kalabilmektedir.



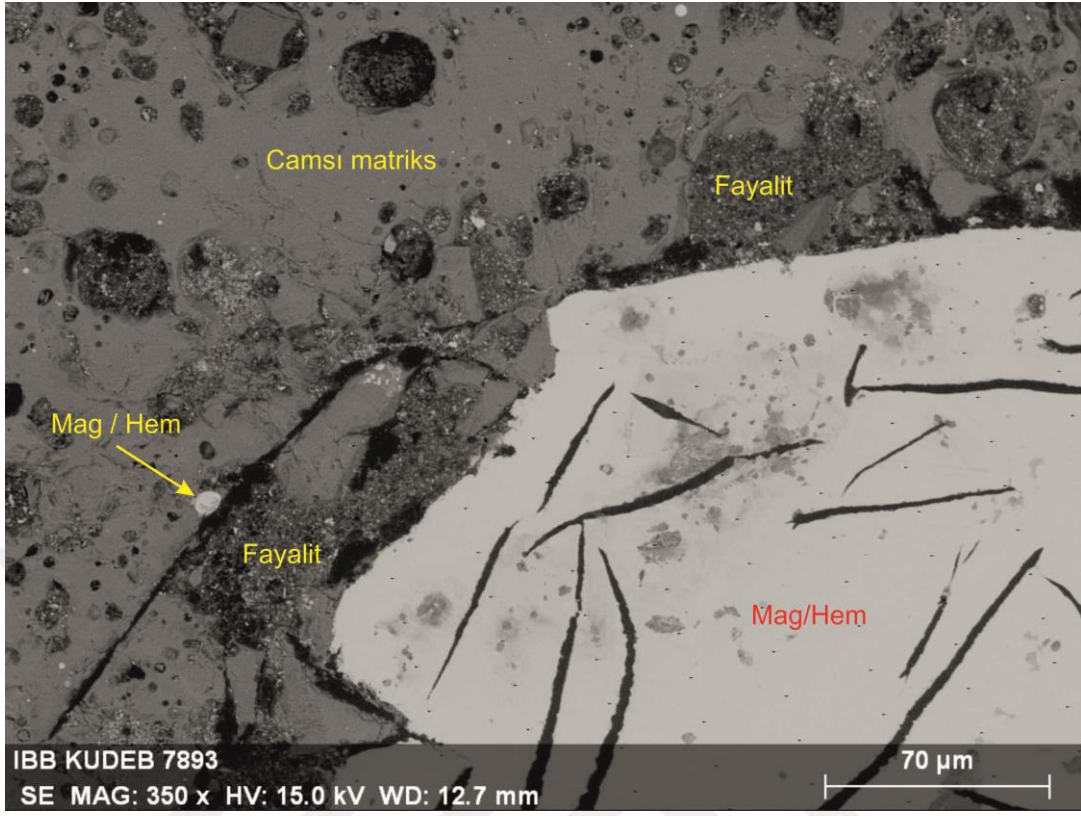
Şekil 4.69: Camsı matriks içindeki fayalit kristalleri, kuvars ve demirli (magnetit/hematit) bileşenler.

İzabe işlemleri sonunda tahliye edilen cüruf ani olarak soğumaya başlamaktadır. Bu durumda cüruf içeriğini temsil eden bileşenler kristallenmek için yeterli süreyi bulamadıkları için camsı bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu camsı yapı içerisindeki ışınal koyu gri renkli yapılar ise fayalit kristalleridir (Şekil 4.69). Soğuma ani gerçekleştiği için metalik minerallerin de iskelet yapılı olarak geliştiği gözlenmektedir (Şekil 4.69).

Tablo 4.16: Dmr-9 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.

Ölçüm No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	MnO	Total
1	94,73	1,76	0,3	0,42	0,36	0,46	1,86	0,05		99,94
2	57,28	12,12	0,95	1,8	4,07	6,38	15,29	1,76		99,65
3	53,15	12,15	0,98	1,78	3,66	7,55	17,85	1,98	0,19	99,29
4	51,4	25,9	0,69	3,85	1,5	10,54	5,67	0,19		99,74
5	34,37	2,93		0,7	0,51	1,48	52,61	0,4	0,29	93,29
6	54,22	12,57	0,98	2,04	3,82	7,7	15,65	2,11	0,16	99,25
7	32,87	2,23	7,41	0,62	0,3	1,14	54,77	0,19	0,4	99,93
8	52,31	12,78	1,24	1,97	3,77	7,08	17,65	2,18	0,09	99,07
9	9,59	4,61	0,72	0,63	0,35	1,25	54,2	25,69	0,19	97,23
10	35,79	3,35	6,02	0,74	0,62	1,77	50,48	0,46	0,59	99,82
11	49,22	24,79	0,93	3,71	1,37	10,74	8,72	0,31	0,05	99,84
12	31,66	2,39	7,17	0,63	0,34	1,25	55,75	0,15	0,55	99,89
13	52,93	14,26	1,4	2,28	3,82	6,86	15,27	2,16		98,98
14	34,45	2,74	8	0,78	0,34	1,43	51,54	0,22	0,32	99,82
16	65,18	12,33	0,67	2,17	5,35	3,34	9,78	1,02	0,07	99,91
17	50,05	25,72	0,72	3,67	1,42	10,86	7,3	0,1	0,02	99,86
18	16,95	3,72	0,92	0,87	0,41	1,43	75,35	0,3		99,95
19	53,79	13,29	1,18	2,1	4,27	6,31	16,18	2,06	0,09	99,27
20	32,2	2,64	6,58	0,7	0,26	1,31	55,61	0,21	0,32	99,83

Yine camsı hamur içerisinde demir kürecikleri ve kürecikleri çevreleyen fayalitler bulunmaktadır. Camsı hamurun kırık ve çatlaklarında ise demiroksitlerin geliştiği gözlenmektedir. Demir küreciklerinin kimyasal bileşimi ise % 96 ya varan oranda FeO bileşimine sahiptir. Kapalı sistemde fırının ısıtılmasını sağlayan odun kömürü aynı zamanda FeO bileşimindeki demirin indirgenmesini sağlamaktadır.



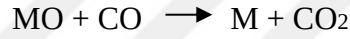
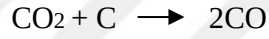
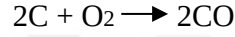
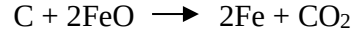
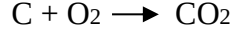
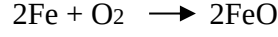
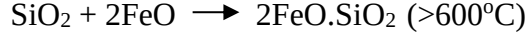
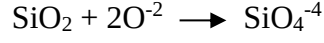
Şekil 4.70: Dmr-5 nolu demir cürufuna ait camsı matriks içerisindeki demir kürecikleri ve fayalitik faz.

Tablo 4.17: Dmr-5 nolu örneğin nokta ve alanlarına ait SEM-EDX ölçüm sonuçları.

ÖlçümNo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	Total
1	1,16	0,02		0,08		0,02	96,33	0,02	97,63
2	2,59	0,5	0,36	0,58	0,18	0,77	92,86	0,14	97,98
3	2,34	0,32	0,32	0,4	0,09	0,47	94,79	0,17	98,9
4	4,57	0,93	0,58	1,16	0,74	1,41	84,97	0,12	94,48
5	51	10,75	5,65	2,19	3,53	11,7	11,22	2,84	98,88
6	15,9	2,25	4,74	1,07	0,54	12,75	40,29	0,56	78,1
7	10,39	2,28	4,99	0,73	0,56	16,32	37,73	0,64	73,64
8	53,63	11,77	6,18	2,19	3,39	14,7	3,78	3,32	98,96
9	23,23	3,94	3,08	1,31	0,94	5,91	54,93	3,13	96,47
11	4,08	0,77	0,18	0,16	0,18	1,17	92,62	0,3	99,46
13	19,76	5,48	4,52	4,64	1	5,72	56,12		97,24
14	52,63	11,66	7,48	2,33	3,25	13,9	4,26	3,11	98,62
15	41,67	7,57	4,9	1,95	2,61	15,89	17,22	2,9	94,71
16	20,57	3,9	2,07	1,44	0,98	5,72	60,29	1,15	96,12
17	51,91	11,82	5,13	2,42	3,33	15,69	4,43	3,4	98,13
18	89,92	0,89	0,43	0,38	0,07	0,68	7,39	0,11	99,87
19	41,07	1,24	0,47	0,37		3,13	50,93	0,08	97,29
20	26,52	7,08	3,3	1,75	1,86	9,39	35,73	1,91	87,54
21	43,75	9,19	8,28	1,65	2,15	17,3	10,47	5,2	97,99

Ergimeyi kolaylaştırıcı bazik ve asidik oksitler olmak üzere iki tür madde vardır. Ana asidik oksit SiO₂, bazik oksitler ise diğer major oksitlerdir. Bazik oksitler ergime sırasında çözündüklerinde oksijen iyonları sağlarlar ve ortamda biriken oksijen iyonları SiO₂ tarafından tüketilir. İzabe işlemleri sonunda oluşan en yaygın cüruf bileşeni fayalittir (Fe₂SiO₅). Fayalit demir silikattan oluşan ve farklı tip cevherlerin elde edilmesinde oluşan bir bileşimdir.

İzabe işlemlerinde iki amaç vardır. Metal oksidin metale indirgenmesi ve diğer safsızlıkların cüruf fazı ile ayrılması. Bu işlemin tamamlanabilmesi için reaksiyonların aşağıdaki şekilde gerçekleşmesi beklenmektedir (Dervişoğlu, 2005);



M = Metal

MO = Metal Oksit

Ana asidik oksit SiO_2 dir ve bazik oksitler tarafından sağlanan oksijen iyonlarını emer (Reaksiyon 3.2). Al_2O_3 , hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyona girebilen amfoterik oksittir, bu nedenle ihtiyacı olan asit olarak kullanılabilir.

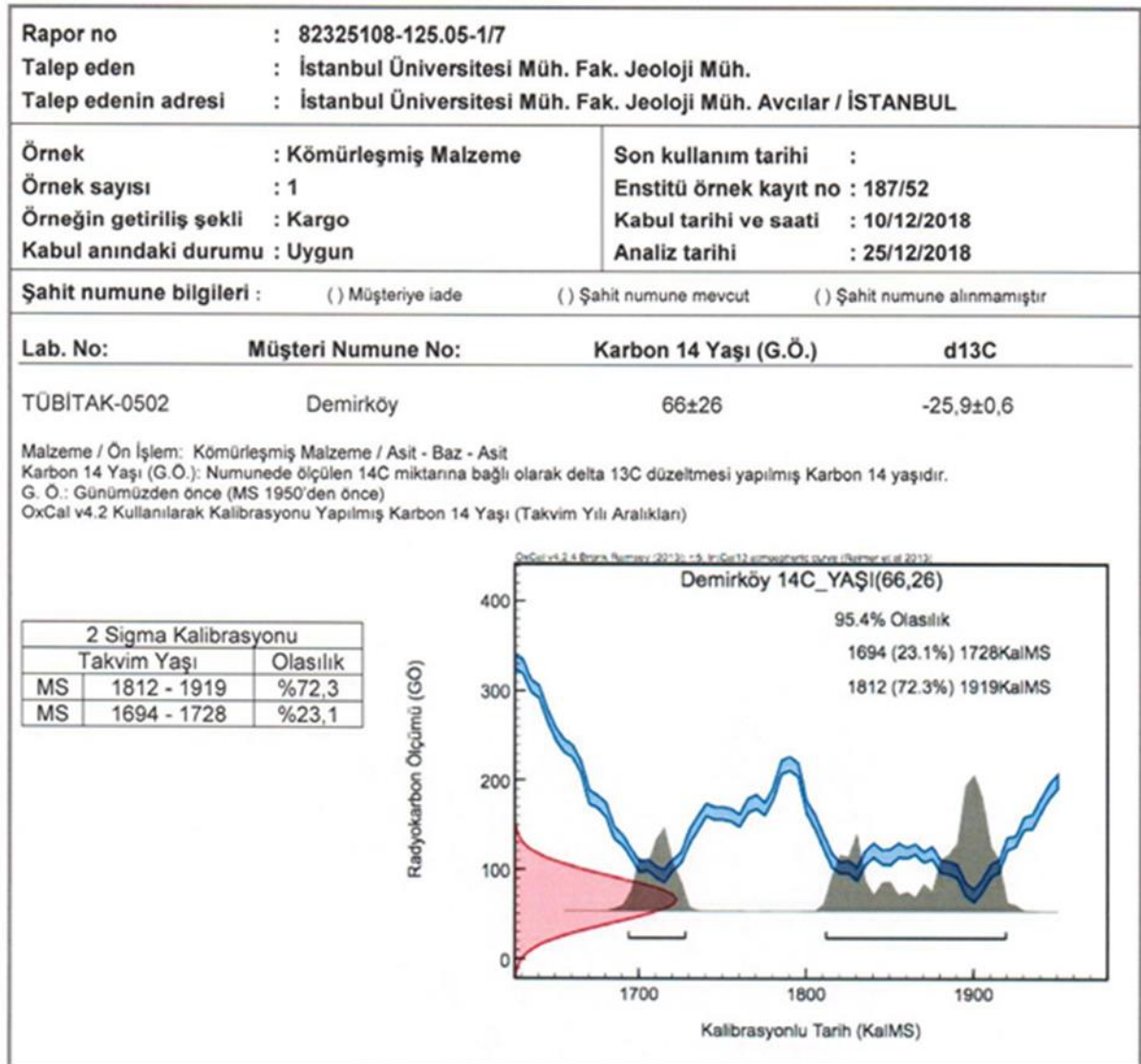
Bir cevher içerebilecek gang minerallerinin hacmine bağlı olarak, gang minerallerini nispeten düşük erime cürufuna kaynatmak için uygun miktarda bazik ve asidik oksitler eklenir. En yaygın cüruf kombinasyonu, fayalit olarak bilinen demir silikattır (Reaksiyon 3.3)

Metal eritme işleminde iki ana amaç vardır: Metal oksidin metale indirgenmesi ve gang minerallerinin cüruf olarak ayrılması.

4.2.3.5. Cüruflardan ^{14}C Yaş Tayini

Kömürleşmiş odun örneklerinden hızlandırılmış kütle spektroskopisi yöntemiyle yapılan ^{14}C yaş tayini sonucu, Fatih demir dökümhanesi cüruflarının karbon 14 yaşını günümüzden (1950)

66 ± 26 yıl öncesi olarak belirlenmiştir. Ancak alınan kömürleşmiş odun örnekleri, dökümhaneden alındığı için muhtemelen en son yapılan ergitme işlemlerini temsil etmektedir. Bu rudum Fatih Dökümhanesi'nde 1812-1919 yıllarına kadar ergitme işlemi yapıldığına işaret etmektedir (Şekil 4.71).



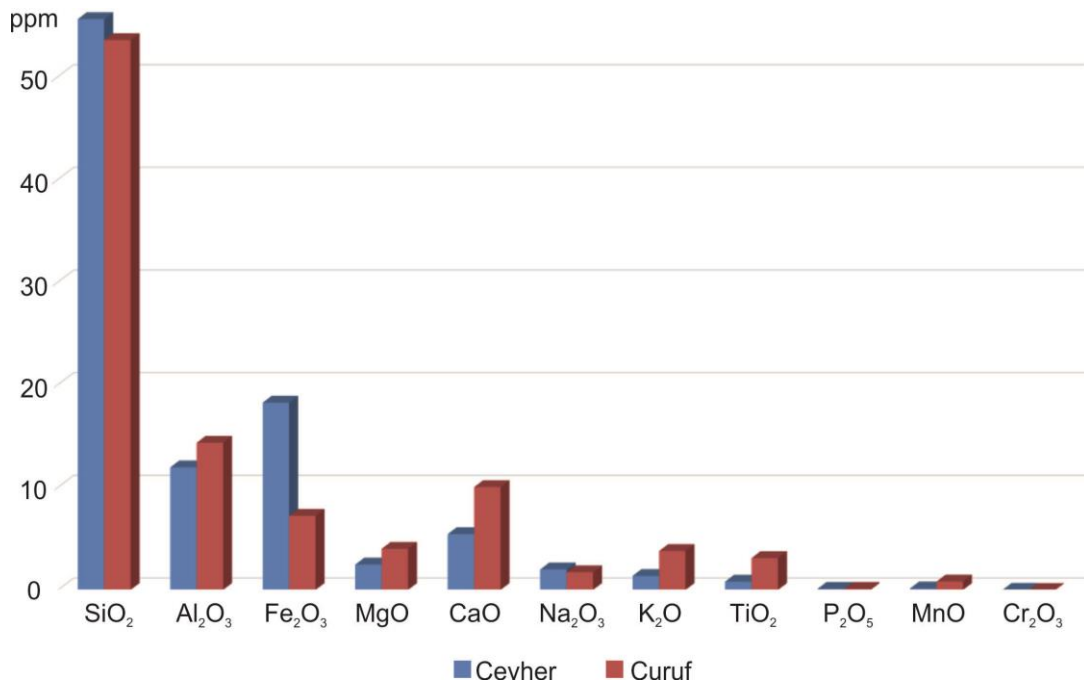
Şekil 4.71: Fatih Dökümhanesi'ne ait kömürleşmiş odunlardan yapılan ¹⁴C yaş tayini.

4.2.3.6. Cevher ve Cüruf Jeokimyası

Cevher jeokimyası çalışmaları kapsamında Fatih Dökümhanesi' nin bulunduğu lokasyondaki ayrılmış granitlerden 1 adet, Demirköy' ün içinden geçen Bulanık dere ile Değirmen dere den 3 adet dere kumu olmak üzere toplam 4 adet örnek analiz edilmiştir. Dökümhaneden ise 4 adet cüruf örneği analiz edilmiştir. Cüruf örneklerinin, işletme yöntem ve tekniklerini temsil etmesi açısından renk ve dokuları farklı örnekler alınmasına dikkat edilmiştir.

Cevher örneklerinin SiO_2 içerikleri % 26 - 76,3 arasında, Al_2O_3 içerikleri % 6 - 17 arasında, Fe_2O_3 içerikleri % 4,9 - 55 arasında, MgO içerikleri % 0,9 - 4 arasında, CaO içerikleri % 2,7 - 7,5 arasındadır (Tablo 4.18). Cüruf örneklerinin SiO_2 içerikleri % 47 - 60 arasında, Al_2O_3 içerikleri % 10 - 22,3 arasında, Fe_2O_3 içerikleri % 5,8 - 9,5 arasında, MgO içerikleri % 2 - 6 arasında, CaO içerikleri % 4 - 17,3 arasındadır (Tablo 4.18).

Cevher kaynağı olarak kabul edilen zenginleştirilmiş dere kumlarının ergitilmesi ile metal alındıktan sonra arta kalan cürufların özellikle SiO_2 miktarı bakımından cevhere oranla artması beklenmektedir. Ancak cevher ve cüruf major oksit ortalama değerlerinin karşılaştırmalı incelenmesinde SiO_2 miktarının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.72).



Şekil 4.72: Demir cevher ve cüruflarına ait ortalama major oksit bileşenlerinin karşılaştırmalı incelenmesi.

Analizi yapılan dere kumu örnekleri üzerinde bir zenginleştirme işleminin yapılmamış olması muhtemelen cüruftaki SiO_2 içeriğinde de azalma olarak görülmektedir. Ancak ergitme işleminden önce derelerden ve dere taşkın düzlüklerinden toplanan magnetitçe zengin kumların zenginleştirildikten sonra ergitildiği bilinmektedir (Danışman ve diğ., 2007; Dervişoğlu, 2005). Çünkü D.Kum-1 nolu örnek %55,02 Fe_2O_3 bileşimine sahiptir (Tablo 4.18). Ergitme işleminden önce dere kumlarının en az %55' in üzerinde bir oranda zenginleştirilmiş oldukları tahmin edilmektedir. Çünkü en az %60 Fe_2O_3 bileşimine sahip bir cevher ergitildiğinde cevher metal faza geçeceği için curufta birikecek SiO_2 nin en az iki kat zenginleşmesi beklenmektedir (Şekil 4.72).



Tablo 4.18: Granit, dere kumu ve cüruf örneklerinin major oksit bileşimleri

		% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	%K ₂ O	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%MnO	% Cr ₂ O ₃	%LOI	Toplam
Granit	Gr	61,60	16,99	5,80	2,13	5,84	3,20	2,00	0,38	0,12	0,12	<0,002	1,6	99,85
Cevher	D,Kum-1	26,09	6,01	55,02	2,90	5,61	0,67	0,44	2,21	0,10	0,30	0,053	-0,2	99,21
	D,Kum-2	58,37	14,90	7,26	3,98	7,58	2,31	1,56	0,47	0,14	0,14	0,007	3,1	99,80
	D,Kum-3	76,35	9,89	4,90	0,90	2,73	1,83	1,49	0,19	0,09	0,07	<0,002	1,5	99,92
Curuf	DMR-1	60,76	14,73	9,58	2,07	4,17	1,86	4,52	1,01	0,17	0,44	0,007	0,3	99,71
	DMR-2	58,48	22,36	7,23	2,73	4,08	2,02	1,76	0,71	0,14	0,15	0,006	0,1	99,82
	DMR-8	47,32	10,05	6,26	6,00	17,38	1,45	4,15	4,82	0,06	1,18	0,004	0,5	99,29
	DMR-10	47,66	10,20	5,84	5,23	14,43	1,58	4,78	5,91	0,07	1,51	0,007	1,5	98,86

Fatih Dökümhanesi'ne ait cevher ve cüruf örneklerinin nadir yer elementlerinin kondrite normalize edilmiş desenleri şekil 4.73 te görülmektedir. Bu desenlere göre hafif nadir yer elementlerinin cevher örneklerindeki miktara göre cürufta yaklaşık 5 kat zenginleştiği, ağır nadir yer elementlerinin ise yaklaşık 4 kat zenginleştiği görülmektedir. Negatif Eu anomalisi cevher ve cüruf örneklerinde birlikte görülmektedir. Cevherdeki negatif Eu anomalisi, derelerde ve zenginleştirme işlemleri sırasında cevher olarak kullanılan malzemeden plajiyoklaz minerallerinin yıkandığına işaret etmektedir (Şekil 4.73). Cüruftaki negatif Eu anomalisi ise cevherin ergitilmesi sırasında yüksek sıcaklık koşullarında Eu^{3+} ün Eu^{2+} ye indirgenmesi ile Fe^{2+} ile hareket ederek metalik faza geçtiğine işaret etmektedir.

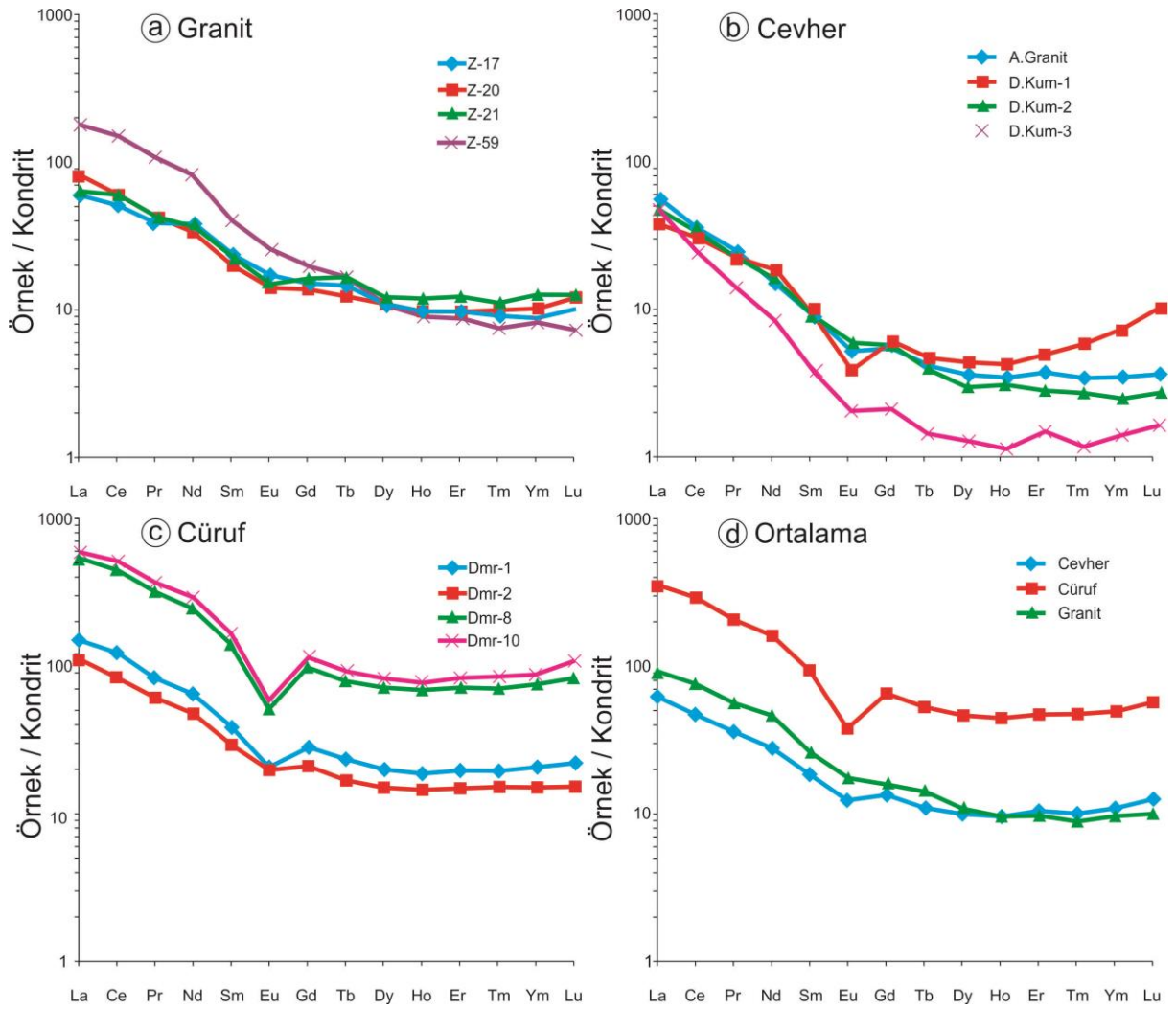
Kasyon olarak bol miktarda $2+$ değerlikli demir içeren çözeltilerde Eu^{2+} nın Fe^{2+} ile benzer iyon yarıçapından dolayı yer değiştirdiği bilinmektedir (Sverjensky, 1984; Michard ve Albarade, 1986; Boztuğ ve diğ., 2001; Burnham ve diğ., 2015). Özellikle yüksek sıcaklıklardaki indirgen koşullar sebebi ile Eu^{3+} nın Eu^{2+} ya indirgenmesi ile Eu^{2+} benzer iyon yarıçapı sebebi ile Fe^{2+} ile birlikte hareket ederek metal fazına geçtiği düşünülmektedir.

Taylor ve McClennan, 1985' e göre yapılan hesaplamalarda Demirköy atih Dökümhanesi' ne ait cüruf örneklerinin Eu ve Eu/Eu* değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 4.19).

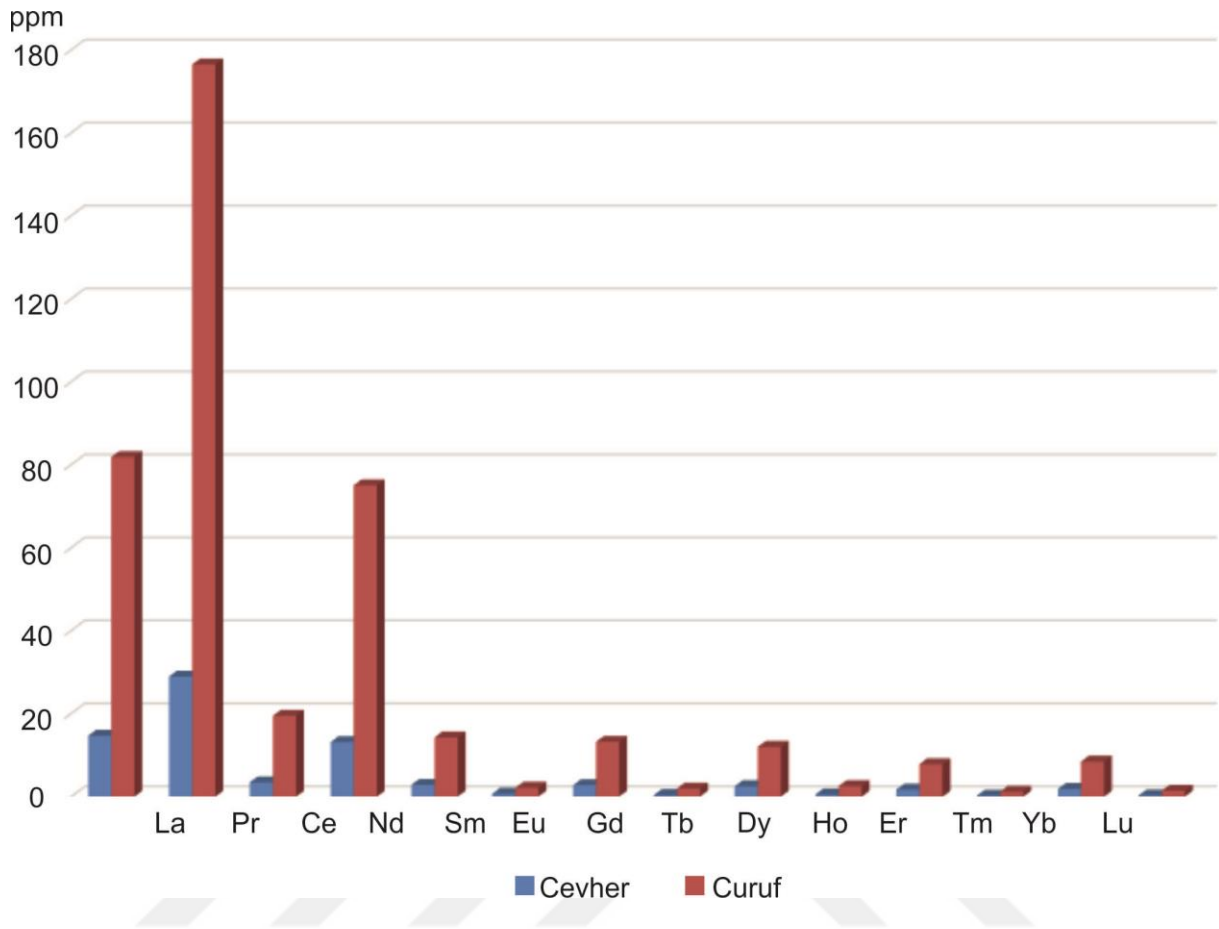
Tablo 4.19: Demirköy Fatih Dökümhanesi cüruflarının Eu değerleri ve Taylor ve McClennan, 1989 a göre hesaplanan Eu/Eu* değerleri.

Örnek	Eu	Eu/Eu*
Dmr-1	1,20	0,63
Dmr-2	1,17	0,81
Dmr-8	2,95	0,43
Dmr-10	3,38	0,42

(Eu, Sm, Gd)_N, McLennan, 1985



Şekil 4.73: İnceleme alanındaki granitler ve Fatih Dökümhanesi cevher ve cüruf örneklerinin Kondrite göre normalize edilmiş (Boynton, 1984) nadir yer elementi (REE) desenleri. a) Granite ait nadir yer element desenleri, b) Cevhere ait nadir yer element desenleri, c) Cürufa ait nadir yer element desenleri, d) Granit, cevher ve cüruf örneklerinin ortalama değerlerine ait nadir yer element desenleri.

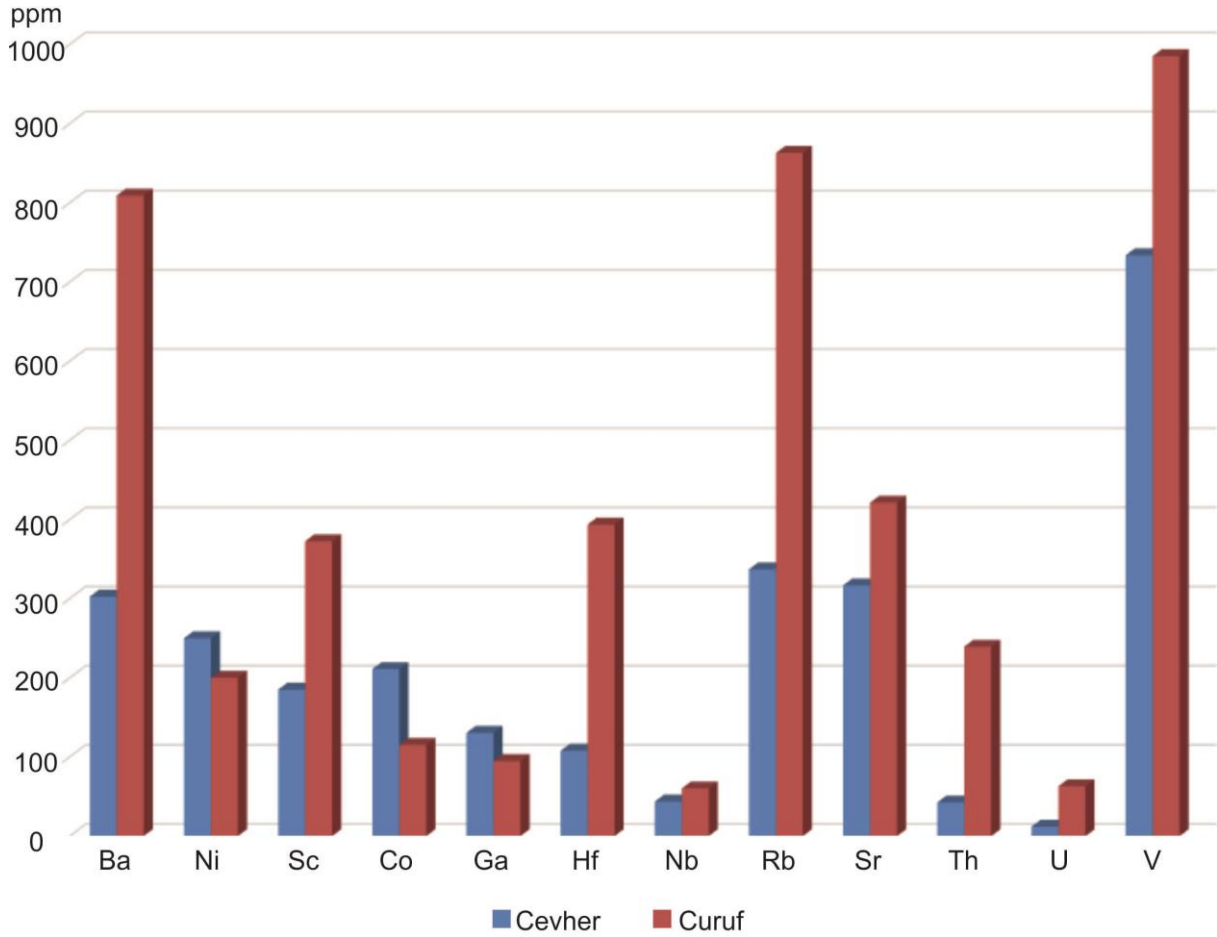


Şekil 4.74: Fatih Dökümhanesi cevher ve curuf örneklerinin nadir yer elementlerinin ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.

Nadir yer elementlerinin hemen tamamının cevherdeki miktarına göre cüruf örneklerinde zenginleştiği görülmektedir (Şekil 4.74, Tablo 4.21). Ancak hafif nadir yer elementlerindeki artışın ağır nadir yer elementlerine göre çok daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.74). Özellikle La, Pr, Nd hafif nadir yer elementleri cevherdeki miktarlarına göre 5 kat zenginleşmiştir (Şekil 4.73).

Karbonatlı mineraller, doğal olarak oluşan radyoaktif ^{87}Rb 'nin kararlı ^{87}Sr 'ye dönüşmesi nedeniyle izotop bileşimi değişken olan Sr^{2+} eser miktarlarını da içerir. Ancak karbonatlı mineraller Rb^{2+} yı bünyesine almaz (Faure, 1998). Buna bağlı olarak Cüruf analiz sonuçlarına göre Ca, granitoidlerin başlıca eser elementleri (Boztuğ, 2001) olan Ba, Sr ve Eu ile yüksek derecede pozitif korelasyon gösterirken Rb ile zayıf derecede negatif korelasyon göstermektedir.

Granitoidlerin kalıcılığı yüksek elementlerinden Nb, Zr, Y, Th, Hf, Ta birbirleri ile pozitif korelasyon göstererek cevhere göre cürufta zenginleşmiştir.



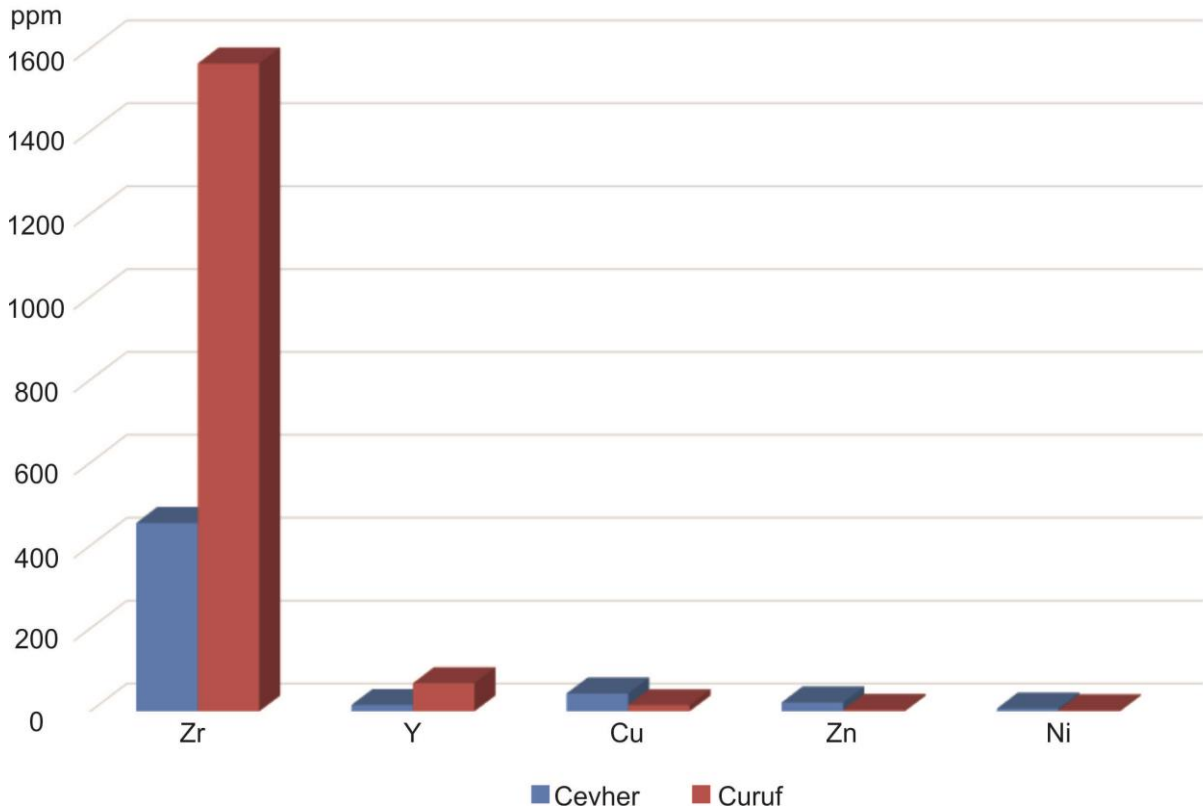
Şekil 4.75: Fatih Dökümhanesi' ne ait cevher ve curuf örneklerinin iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları-1.

Rubidyum, benzer iyon yarıçapından dolayı K elementi ile beraber davranış gösterir ve daha çok feldispatların, biyotitlerin bünyesinde yer alır (Boztuğ, 2001). Analiz sonuçlarına göre Rb, kendisi ile aynı davranışları sergileyen (Boztuğ, 2001) Ba, K ile orta derecede pozitif korelasyon göstermektedir.

Skandiyum (Sc^{2+}), iyon yarıçapından dolayı, çoğunlukla ferromagnezyen minerallerin bünyesine girme eğilimindedir (Boztuğ, 2001). Daha çok piroksenlerin bünyesine girmekle

birlikte bazen titanitlerde de zenginleşebilmektedir (Boztuğ, 2001). Buna göre skandiyumunun Mg, Ca ve Ti ile yüksek derecede pozitif korelasyon gösterdiği görülmektedir.

Co, elektriksel yük ve iyon yarıçapının benzer olması nedeniyle 2+ değerlikli Fe ile birlikte hareket ettiği için (Boztuğ, 2001) kobalt da Fe ile pozitif koelasyon göstermektedir.

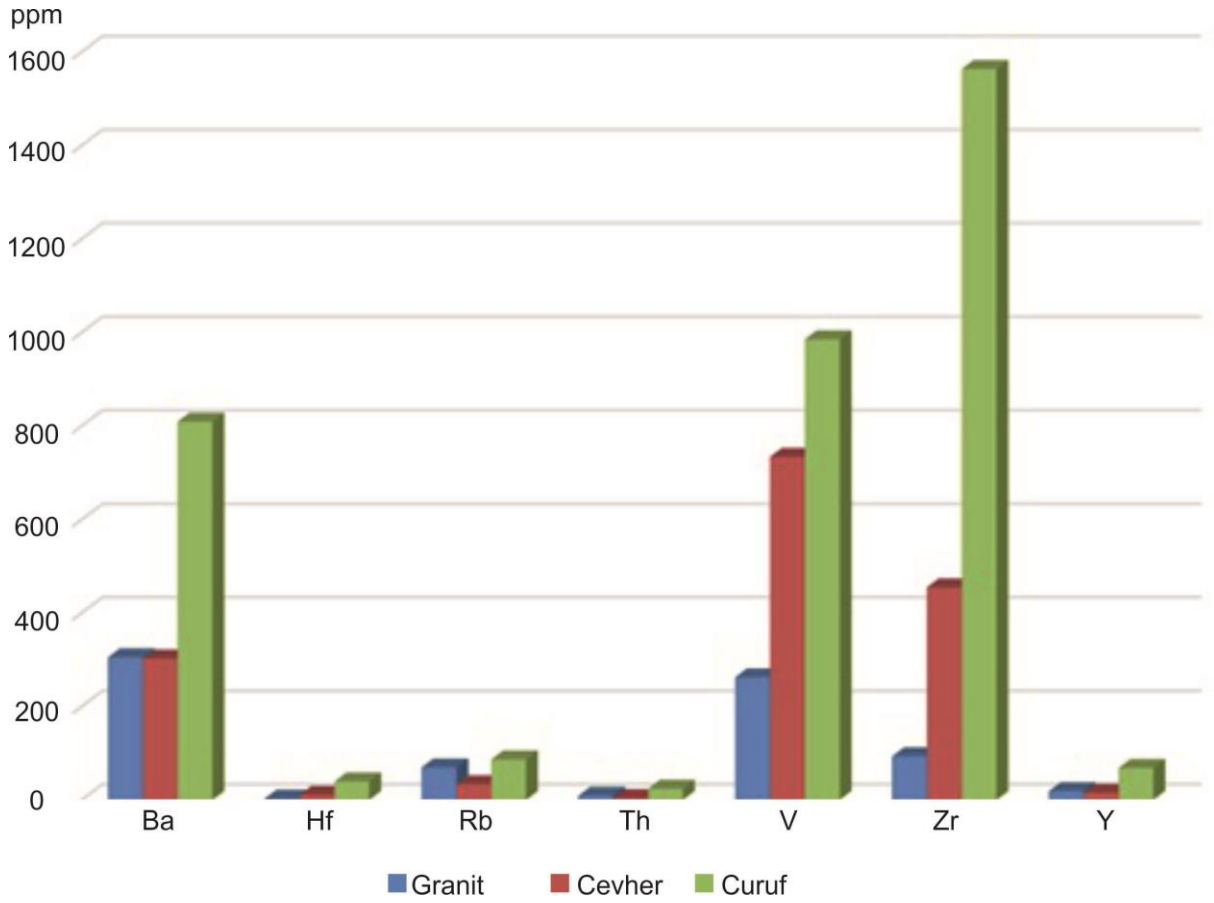


Şekil 4.76: Fatih Dökümhanesi' ne ait cevher ve curuf örneklerinin iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları-2.

İz elementlerden Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Au' nun metal fazında zenginleştiği görülmektedir (Şekil 4.75). Zr, Ba, Cs, Hf, Th, U, Y, Sr' un cüruf fazında zenginleştiği görülmektedir. Bu elementlerden Sc ve Sr dışındaki Zr, Ba, V, Y, Hf, Th ve Rb elementleri daha yüksek oranlarda zenginleşmiştir.

Özellikle Zr elementlerinin yüksek miktarda zenginleşmesi dikkat çekmektedir (Tablo 4.20; 4.23, Şekil 4.77). Zirkon, ayrışma ve taşınma işlemlerinin yanı sıra yüksek sıcaklık ve anateksi koşullarına karşı dayanıklı bir elementtir. Bu nedenle ayrışma ve erozyon döngüleri boyunca yok olmadan kalabilmektedir. Bu sebepten dolayı ayrışma ve taşınma işlemleri sırasında dere

yataklarında ve taşkınlarında ya da ana kayanın yerli yerinde ayrışması ile sonuçlanan süreçlerde yaygın olarak zenginleşebilmektedir (Belousova, 2002).



Şekil 4.77: Fatih Dökümhanesi' ne ait granit, cevher ve curuf örneklerinin önemli miktarda zenginleşen iz elementlerine ait ortalama değerlerinin karşılaştırmalı dağılımları.

Tablo 4.20: Fatih Dökümhanesi' ne ait granit, cevher ve curuf örneklerinin önemli miktarda zenginleşen iz elementlerinin dağılımları. (Granit değerleri Karacık, 2010 dan alınmıştır.)

Ortalama (ppm)	Ba	Hf	Rb	Th	V	Zr	Y
Granit	304,9	2,7	69,3	8,9	262	93,1	18,7
Cevher	302,5	10,8	33,7	4,2	733,7	454,7	15,3
Curuf	809	39,3	86,3	23,9	985,2	1563,3	68,1

Demirköy intrüzif kompleksi üyelerinin Zr zenginleşme miktarları ortalama olarak 88 ppm, TiO_2 zenginleşme oranı ise 0,57 ppm dir (Karacık, 2010), Değirmendere'nin taşkınlarında biriken ve % 55 oranında Fe_2O_3 bileşimine sahip olan dere kumu örneğinde (D.Kum-1) Zr elementi, Demirköy intrüzif kompleksi ortalamasına göre yaklaşık olarak 16 kat zenginleştiği, TiO_2 bileşiminin 4 kat zenginleştiği görülmektedir, Cüruf örneklerinde ise Zr zenginleşme oranı 35 katına kadar çıkarken TiO_2 zenginleşme oranı 10 katına kadar çıktığı görülmektedir (Tablo 4.18; 4.20; 4.23).



Tablo 4.21: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin nadir yer element bileşimleri (ppm).

		La	Pr	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Granit	Gr	16,5	32,0	3,89	13,5	3,17	0,85	3,09	0,46	2,88	0,62	1,91	0,28	1,88	0,29
Cevher	D,Kum-1	13,0	28,5	3,64	15,6	3,34	0,70	3,25	0,51	3,30	0,73	2,35	0,40	3,08	0,58
	D,Kum-2	14,7	30,3	3,66	14,3	3,23	0,92	3,16	0,45	2,54	0,58	1,61	0,24	1,52	0,24
	D,Kum-3	14,6	25,0	2,65	9,3	1,77	0,45	1,64	0,23	1,44	0,30	1,05	0,14	1,04	0,17
Cüruf	DMR-1	34,2	74,5	7,81	30,3	5,88	1,20	5,63	0,87	5,12	1,07	3,28	0,50	3,52	0,56
	DMR-2	26,1	50,6	5,77	22,5	4,46	1,17	4,29	0,63	3,89	0,83	2,47	0,39	2,57	0,39
	DMR-8	127,4	273,3	30,28	114,2	21,48	2,95	19,79	2,96	18,19	3,91	11,92	1,80	12,73	2,13
	DMR-10	139,9	307,6	34,25	133,3	25,27	3,38	23,26	3,43	20,92	4,38	13,64	2,16	15,02	2,74

Tablo 4.22: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri-1.

	ppm	Ba	Sc	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W
Granit	Gr	419	15	<1	12,8	1,1	15,5	2,6	4,2	53,2	<1	408,3	0,4	5,3	1,0	145	0,8
Cevher	D,Kum-1	94	25	<1	43,8	0,1	16,4	37,1	8,4	10,1	1	158,3	0,4	5,1	2,5	2446	6,8
	D,Kum-2	353	27	2	21,5	1,2	12,0	1,4	3,2	38,3	<1	456,9	0,2	3,2	0,7	215	1,6
	D,Kum-3	344	7	<1	6,3	0,7	8,3	2,1	1,7	33,2	<1	243,6	0,2	3,4	0,6	129	1,4
Cüruf	DMR-1	613	18	3	18,2	3,0	14,6	11,6	8,6	113,0	1	266,9	0,6	9,9	2,7	642	2,6
	DMR-2	480	22	<1	22,2	2,9	19,9	4,2	7,0	67,9	<1	333,7	0,5	9,1	2,2	161	2,7
	DMR-8	1080	56	<1	3,5	1,0	1,7	53,5	2,7	73,6	<1	614,0	0,6	35,2	8,9	883	0,7
	DMR-10	1063	53	1	2,2	1,3	1,7	88,1	5,8	90,7	<1	470,6	0,6	41,5	11,4	2255	<0,5

Tablo 4.23: Granit, derekumu ve cüruf örneklerinin iz element bileşimleri-2.

	ppm	Zr	Y	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg
Granit	Gr	88,1	17,5	0,1	42,3	1,5	25	1,7	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,0	<0,01
Cevher	D,Kum-1	1604,2	20,8	1,2	32,1	3,4	23	16,9	2,0	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	2,3	<0,01
	D,Kum-2	49,9	14,6	1,6	77,2	4,9	25	7,7	5,2	<0,1	0,1	0,1	<0,1	2,8	<0,01
	D,Kum-3	76,8	8,6	0,3	21,9	1,5	14	1,4	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,3	<0,01
Cüruf	DMR-1	452,1	29,1	<0,1	7,6	1,6	10	2,0	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01
	DMR-2	154,2	22,1	0,2	35,2	0,2	2	8,8	0,7	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	1,0	<0,01
	DMR-8	2090,7	102,3	0,2	5,1	8,0	1	0,7	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	0,04
	DMR-10	3556,4	119,2	0,1	12,4	1,2	3	0,8	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	0,09

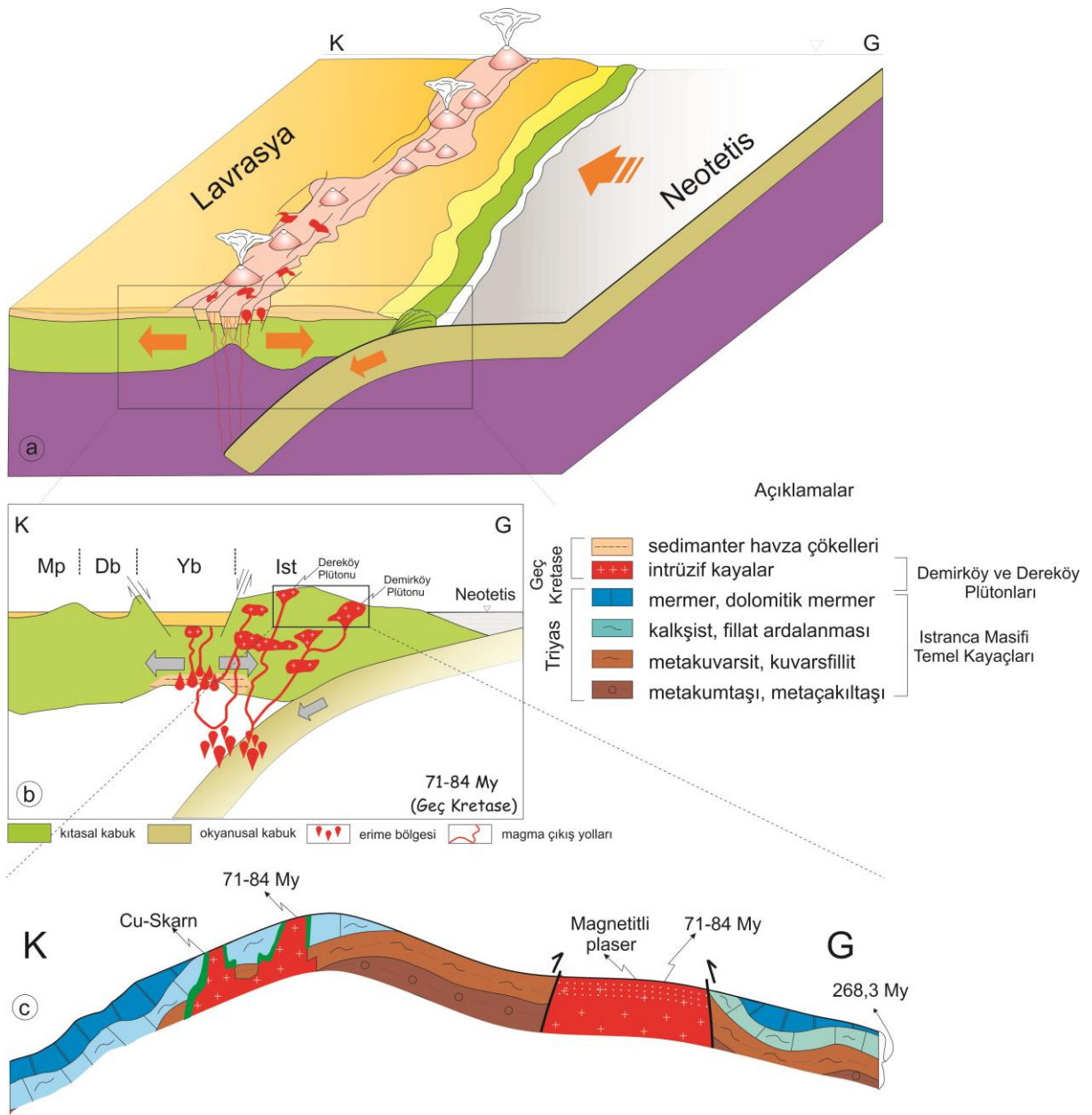
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. TARTIŞMA

İnceleme alanı Türkiye'nin Kuzey batısında Istranca Masifi içerisinde yer alır. Istranca masifi Türkiye'nin Tektonik birliklerinden "Batı Pontitler" tektonik birliğinde yer almakta olup Kuzey batı yönünde Bulgaristan içlerine kadar devam etmektedir (Quadt ve diğ., 2005; Karacık ve Tüysüz, 2010; Georgiev ve diğ., 2012). Istranca masifinin temelini Prekambriyen - Alt Paleozoyik yaşlı kırıntılı metamorfikler (Tekedere formasyonu) ve bu birimler içerisinde yerleşmiş olan granit - gronodiyorit bileşimli metamagmatikler oluşturur (Yılmaz Şahin vd., 2014; Bedi vd., 2013). Söz konusu istif Paleozoyik - Mezozoyik yaşlı metakırıntılı ve metakarbonatlar ile istif içerisinde yerleşmiş Karbonifer, Permian, Triyas ve Kretase yaşlı plütonik kayalar oluşturmaktadır (Bedi vd., 2013; Karacık ve Tüysüz, 2010). Prekambriyen'den Mesozoyik'e kadar farklı dönemlerde magmatik etkinlikler farklı jeodinamik ortamları işaret etmektedir. Prekambriyen - Alt Paleozoyik yaşlı magmatizma yitimle ilişkili, Karbonifer magmatizması çarşıma ve sonrasında, Permian ve Kretase yaşlı magmatik kayalar ise yitim ve yay gerisi rift ortamlarını işaret etmektedir (Yılmaz Şahin ve diğ., 2014; Karacık ve Tüysüz, 2010; Aysal ve diğ. 2018a ve b).

Dereköy ve Demirköy plutonları Geç Kretase yaşlı olarak tanımlanmış (Karacık ve Tüysüz, 2010; Ulusoy, 2015) olup yitimle ilişkili bir ortamda zenginleşmiş litosferik manto ve alt kabuktan türemiş ergiyiklerden türedikleri kabul edilmektedir (Karacık ve Tüysüz, 2012). Benzer şekilde İğneada ve çevresinde yayılım sunan eş yaşlı volkanik kayaların da bir kıta kenarı yay ortamında oluştukları ileri sürülmektedir (Aysal vd., 2018) (Şekil 5.1). Söz konusu magmatik kayaların Bulgaristan'daki devamında yapılan jeokimya ve petroloji çalışmalarında da benzer jeodinamik ortamlar tanımlanmaktadır (Marchev vd., 2009, Georgiev vd., 2012).

Bölgede plütonizmayla ilişkili cevherleşmeler Dereköy ve Demirköy çevresinde gözlenmektedir. Dereköy plütonuyla ilişkili cevherleşmeler ağırlıklı olarak skarn tipi cevherleşme olup kalsik bakır skarnı niteliğindedir. Demirköydeki cevherleşmeler ise skarn ve porfiri Cu-Mo yataklarının yanı sıra Demirköy plütonun ayrışma süreçlerinin bir sonucu olarak plaser Fe zenginleşmeleridir.

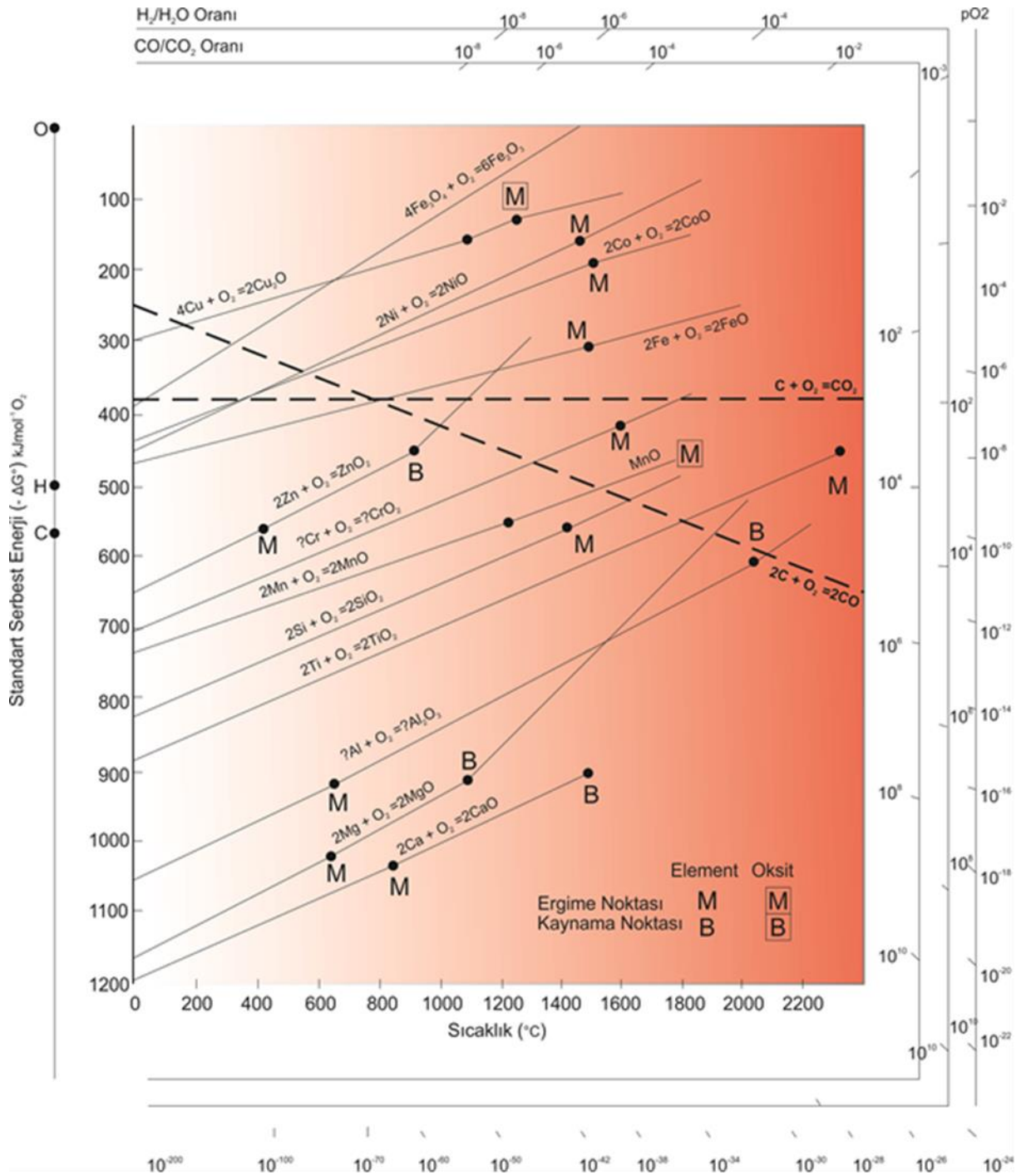


Şekil 5.1: (a) Geç Kretase magmatizmasının evrimi gösteren blok diyagram (Keskin ve diğ., 2010; Keskin ve Tüysüz., 2017; Aysal ve diğ., 2017), (b) Geç Kretase de gelişen yay magmatizması ve Dereköy, Demirköy plütonları (Georgiev ve diğ., 2012) ve (c) DİK üyelerine bağlı gelişen maden yataklarının oluşumu. Mp: Moesian Platformu, Db: Doğu Balkanidler, Yb: Yambol Burgaz, Ist: Istranca. Istranca masifi temel kayaçları yaş verileri Aysal ve diğ., 2018 den alınmıştır)

5.1.1. Pirometalurjinin Termodinamiği

Oksitli cevherlerin karbon ile indirgenmesi eski çağlardan günümüze kadar hala kullanılan bir yöntemdir. Pirometalurji yöntemi ile yapılan izabe işlemlerindeki amaç cevher mineralleri içeren kayaçları ergiterek metale indirgemek ve istenmeyen (safsızlık) bileşenlerin de cüruf (silikatlı ergiyik) olarak ayrılmasını sağlamaktır. Tarih öncesi dönemlerde, indirgeme için direkt odun kömürleri kullanılmıştır. Ancak endüstriyel ölçekli bir üretim için günümüzde kok kömürü kullanılmaktadır. Katı karbon reaksiyonların gerçekleşebilmesi için ısı kaynağı olurken aynı zamanda reaksiyonlarda yer alarak indirgenmeyi de sağlamaktadır (Dervişoğlu, 2005; Cottrell, 1967; Cavallini, 2013)

Elementlerin sıcaklığa karşı Gibbs serbest enerji değişim prensibi Ellingham diyagramı ile açıklanabilmektedir. İlk defa Ellingham tarafından 1944 yılında oksitli bileşenlerin sıcaklığa karşı serbest enerji ile oluşum diyagramı çizilmiştir. Bu diyagramda elementler oksijenle reaksiyona girerek oksitli bileşikleri oluşturmaktadırlar. Bir metalin oksijenle reaksiyona girerek katı bir oksit (XO_2) oluşturması entropide azalmaya neden olacağından grafikteki eğim pozitif olmaktadır. Çünkü katı bir oksit (XO_2), bir metal (X) ve gaz (O_2) sisteminden daha düzenlidir. Buna karşılık atmosfere açık bir ortamda katı bir karbon (C), havadaki gaz olan O_2 ile reaksiyona girdiğinde yine bir mol gaz (CO_2) oluşacağı için ($C + O_2 = CO_2$) entropide değişiklik olmaz ve grafitteki eğim sifıra yakındır. Ancak kapalı ortamlarda, katı karbon (C) ortamda O_2 bulamayacağı için metal oksitlerdeki O_2 yi alarak karbon monoksit ($2C + O_2 = 2CO$) oluşacaktır. Bu reaksiyonda karbon katı olduğu için 1 mol gaz reaksiyona girmiş ve 2 mol gaz çıkmıştır. Dolayısı ile entropi azalmıştır. Bu durumda ise grafik negatif eğimli olmalıdır. Dolayısıyla katı karbon kullanılarak yüksek sıcaklıklarda metal oksitler indirgenebilmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Oksitli bileşenler için, sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji değişimlerine göre Ellingham diyagramı.

Metal oksitler, sıcaklığın yükselmesi ile daha pozitif hale gelirler. Buna karşılık sadece CO negatif bir eğime sahiptir. CO ve CO₂ eğrileri birbirini kestiğinde sıcaklık 710 °C yi geçmiş olur. Artık bu sıcaklıktan sonra sistemde CO₂ yerine CO oluşumu tercih edilir ve sistem

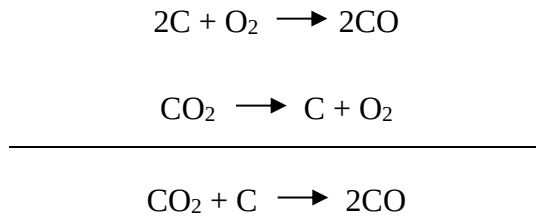
indirgenme işlemleri için yüksek düzeyde CO sağlayacak şekilde hareket eder (Cottrell, 1967). Ellingham diyagramında CO tarafından kesilen diğer bütün oksitler CO ten daha düşük O_2 afinitesine sahiptirler.

Ellingham diyagramındaki eğrileri birbirini kesen oksidasyon reaksiyonuna dikkat edersek (Şekil 5.2) bu noktada serbest enerji değişimleri dengede olacağı görülür. Bu noktada iken ΔG sıfır olacağı için reaksiyon oluşmaz. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise Fe, C ile indirgenmeye başlar ve reaksiyonlar dizisi gerçekleşir.

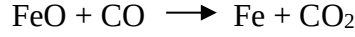
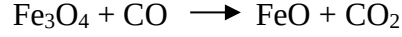
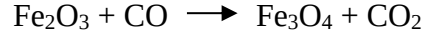
Karbon monoksit 710°C de oluşmaya başlar ancak $1000-1200^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda Fe'ye indirgenir. Ergime farklı reaksiyon adımları ile gerçekleşir. Ergime hematit ile başlaması durumunda önce hematit magnetite indirgenir daha sonra da magnetit vüstitte indirgenir. Son olarak vüstit indirgenerek elementel demir elde edilir (Dervişoğlu, 2005; Cottrell, 1967; Cavallini, 2013).



Sıcaklığın artması ile kapalı sistemde dengenin CO yönünde değişmesi ve CO artışı ile indirgenmenin başlaması.



İndirgenmenin hematit ile başlaması durumunda hematitin magnetite indirgenmesi.



Bakırın indirgenmesi durumunda ise;



5.1.2. Dereköy Antik Bakır Yatağında Madencilik ve Metalurji

Dereköy antik bakır yatağında Wagner ve Öztunalı (2002) yapmış oldukları çalışmada bölgenin porfiri ve skarn tipi cevherleşmeler açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir. Cevher minerali olarak kalkopirit, pirit, limonit ve malakit minerallerinin varlığına işaret etmişler ancak burada ergitilen cevherin kaynağı ile ilgili analitik bir veri sunmamışlardır. Sadece saha gözlemleri ışığında bölgedeki cevherleşmeleri değerlendirmişlerdir.

Gerçekten de yapılan cevher petrografisi çalışmalarında cevher parajenezinde magnetit ile birlikte kalkopirit, kalkosit, kovellin, pirit ve malakit gibi sülfür mineralleri tespit edilmiştir. Magnetitli bir bakır cevherleşmesi olan Dereköy antik bakır madeninde oksit minerallerinin, sülfür minerallerinin ve süperjen evre minerallerinin oluştuğu 3 evre tespit edilmiştir (Şekil 4.14).

Şimdiye kadar yapılan üretim miktarıyla ilgili bir kayıt bulunmamaktadır. Ancak cürufların hacimce dağılımından çıkarılan hesaplamalara göre 5400 ton bakır elde edildiği kabul edilebilmektedir.

Cüruf mineralojisi çalışmalarında Diyopsit, hedenberjit, montisellit, magnetit, sanidin, fayalit, grossülar, tenorit, titanomagnetit, vüstit mineralleri tespit edilmiştir. Ani soğuma (undercooling) sebebiyle özellikle diyopsit, titanomagnetit, vüstit minerallerinde, iskelet ve dendritik yapı tespit edilmiştir. Bu yapılar sferulitler, komatiitler, yastık yapılı lavlar ve ksenolitler gibi kayalarda da görülebilmektedir (Faure ve diğ., 2003a; Shea ve diğ., 2013; Welsch ve diğ., 2013; Longfellow ve diğ., 2011; Nesbitt 1971; Kirov ve Ivanov, 1968; Arndt, 2008; Ichiyama ve diğ., 2007; Bouquain ve diğ., 2009; Faure ve diğ., 2006). Minerallerin kristallenmesi sırasında kristal üzerindeki enerji çoktan aza doğru köşelerde, kenarlarda ve yüzey ortalarında birikmektedir. İyonik bağlı kristallerin köşelerdeki atomları çekmesinden dolayı bu yöndeki büyümeleri hızlanır. Bu büyüme sonucunda ise merkezden ışınsal olarak büyüyen dentritler oluşur (Shelley1993) (Şekil 4.23; 4.26; 430). Kristallerin büyümesi soğuma hızının arttığı yönde gelişmektedir.

Yapılan SEM-EDX çalışmaları da bakır matlarındaki yüksek kükürt içeriği ile cevher petrografisi çalışmalarında antik dönemde kükürtlü bakır cevherini kullandıklarını doğrulamaktadır. Zira hem oksit hem de sülfür cevherlerinin ergitilmesinde, temel safsızlıklar S, O₂ ve Fe dir (Tylecote ve diğ., 1977). Ayrıca ikincil olarak gelişmiş malakit mineralleri çalışma alanında yaygın olarak görülmektedir.

Bahtiyar Tepe skarn oluşumlarından alınan cevher ve cüruf örneklerinde özellikle SiO₂ ve CaO içerikleri dikkat çekmektedir. Cevher örneklerindeki bu kimyasal bileşim kalsilikat minerallerine işaret etmektedir. Cevher parajenezinde birinci evrede oluşan ve bünyesinde Si ve Ca' u birlikte bulunduran piroksen, garnet ve epidot mineralleri bu kimyasal bileşime karşılık gelmektedir. Ayrıca kuvars minerallerinin oluşumları da SiO₂ içeriğini karşılamaktadır.

Cüruf örneklerindeki SiO₂ ve CaO içeriklerinin ise diyopsit (CaMgSi₂O₆), hedenberjit (CaFe₂Si₂O₆), montisellit (CaMgSiO₄), grossülar (Ca₃Al₂(SiO₄)₃), fayalit (Fe₂SiO₄) minerallerine karşılık geldiği düşünülmektedir.

Bahtiyar Tepe skarn oluşumlarından alınan kalopirit ve piritli cevher örnekleri ile cüruf örneklerinden yapılan jeoimya analiz sonuçlarına göre cevher ve cürufların nadir yer element ve iz elementleri benzer desen göstermektedir. Bu durum Dereköy antik bakır madeninde

ergitilen cevherlerin Bahtiyar Tepe skarn cevherleşmesine ait olduğunu kimyasal olarak ispatlamaktadır.

Cevher ve cürufların jeokimya analiz sonuçlarına göre ana element oksitlerin cüruf örneklerinde artması beklenirken yaklaşık benzer sonuçlar görülmektedir. Bu durum, cevherin ergitilmeden önce kavruarak zenginleştirildiğine işaret etmektedir. Zira ana element oksit sonuçlarına göre demirin de zenginleştiği görülmektedir. Cevher ve cüruf örneklerinin Fe_2O_3 içeriklerinin geniş aralıklarda olması cevherleşmede kalkopiritin yanı sıra magnetit cevherleşmelerinin de gelişmesinden kaynaklanmaktadır. Feldspat grubu mineraller cürufta zenginleştiği için cevher örneklerine göre cüruf örneklerinde Eu elementinin zenginleştiği görülmektedir. Özellikle plajiyoklazlara bağlı olarak Ba, Rb ve Sr elementleri de cürufta zenginleşmiştir. Sr elementi aynı zaman benzer iyon yarıçapından dolayı da Ca^{2+} ile birlikte harekete ettiği için kalsiyumlu minerallerin yapısına katılabilmektedir. Skarn minerallerinden granat (grossular) minerallerine bağlı olarak Hf, Ta, Th ve U elementlerinin de cürufta zenginleştikleri tespit edilmiştir. Cürufta zenginleşen K içeriğine bağlı olarak Rb elementi de cürufta zenginleşmiştir. Rb, iyon yarı çapı benzerliğinden dolayı K'nın yapısına katılabilmektedir.

Metal üretmek için cevherin yanı sıra yakıt ve ergimeyi kolaylaştırıcı malzeme (flux) kullanılması, metal bir nesnenin bir maden yatağı ile ilişkilendirilmesi önündeki temel arkeolojik sorundur (Tylecote ve diğ., 1977). Bunun yanı sıra, antik dönemde kullanılan metalurji fırınlarının sistematiğini anlatan yazılı bir kaynak bulunmamaktadır. Daha doğrusu, bu dönemdeki metalurjik işlemler belirli bir standartta yapılmadığı için kesin bir sistematiği de yoktur. Farklı dönemlerde işletme sistemlerinin nasıl değiştiği ya da her hangi bir dönemdeki metalurji işlemini yapan işçi ya da ustaların cevheri hazırlama, kavurma, ergitme ve son ürün elde etme yöntem ve tekniklerinin aynı olmaması da kullanılan yöntem ve tekniklerin aydınlatılmasının önünde bir engel olarak durmaktadır. Buna bağlı olarak, Dereköy antik bakır yatağındaki metalurji işlemlerinde kullanılan yöntem ve teknikler hakkında her hangi bir bilgi de bulunmamaktadır. Ancak genel olarak ısı ve karbon kaynağı için odun kömürü kullanıldığını ve bakırın ergimesi için gerekli olan $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ulaşılabilen koşulların rahatlıkla sağlandığı anlaşılmaktadır. Hatta cevher ve cüruf jeokimya analiz sonuçları karşılaştırıldığında, ergimeyi kolaylaştırıcı bir malzeme (flux) kullanılmadığını da söylemek mümkün. Zira ergitmede kullanılan sadece kömürün kül içeriği yaklaşık % 2-3 olmasına rağmen, ilkel eritme

sırasında cüruf tarafından absorplanan önemli bir miktardır. Bu, başka hiçbir ekleme yapılmasa bile cüruftaki neredeyse tüm alkali ve kalsiyum ihtiyacını karşılayacak içeriğe (yaklaşık % 8 CaO, 0.4 Na₂O ve % 1 K₂O) sahiptir (Tylecote ve diğ., 1977). Bu sayede fayalit tipi bir cürufun serbest çalışma sıcaklığını arttırmak için kireç ilavesine ihtiyaç duyulmayacağını düşünebiliriz (Neumann, 1954; Tylecote ve diğ., 1977).

Cüruf örneklerinin X-Işını kırınım grafiklerinde bakır minerallerinden tenoritin tek başına görülmesi de kalsinasyon sıcaklığının 1000 °C ve üzerinde olduğunu ispatlamaktadır. Çünkü tenorit çok geniş bir kalsinasyon sıcaklık aralığına sahiptir ve sadece 1000 °C ye kadar diğer bakır mineralleri ile birlikte görülebilir. 1000 °C üzerinde ise tek başına kalmaktadır (Ratnawulan, 2017).

Bunların yanı sıra bir metalurji işleminin teknolojik üstünlüğünün cürufta askıda kalan metal kalıntıların ölçüsü ile ifade edildiği bilinmektedir. Örnek vermek gerekirse kalkolitik dönemde ergitilmiş cüruflardaki metal kalıntısı, bronz çağına göre daha fazladır. Bronz çağına ergitilmiş cüruflardaki metal kalıntısı ise Demir çağına göre daha fazladır. Bourgarit (2007), yapmış olduğu çalışmada farklı antik işletmelere ait cürufların bakır oksit içeriklerini sınıflandırmış ve kalkolitik döneme ait Norşun Tepe, Shiqmim ve Almizaraque işletmelerinden kalan cüruflardaki wt Cu₂O miktarlarını sırası ile % 12-33, % 13-40 ve % 20-50 olarak vermiştir. Buna karşılık aynı çalışmada Erken Bronz Çağına ait Nevali Çori cüruflarının wt Cu₂O miktarını % 1-3 olarak vermektedir. Cüruflardaki dikkate değer ölçüdeki metal kalıntılarının değişmesi metalurji işlemlerinde kullanılan teknolojilerin zamanla geliştiğini göstermektedir. Bu bağlamda Dereköy antik bakır işletmesinden alınan cüruflardaki bakır içeriklerinin ppm düzeyinde olduğu düşünüldüğünde, metalurjik işlemler açısından Bronz Çağı' nın çok ilerisinde bir teknoloji kullanıldığını kabul etmek gerekir.

Cevher ve cüruf analizlerinde geniş bir aralıkta görülen Fe₂O₃ içeriği, bakırın yanı sıra demirin de yan ürün olarak elde dilmiş olacağını düşündürmektedir. Zira cüruflar içerisindeki demirin bakırdaki çözünürlüğü son derece düşüktür ve rafine edilebilir olmasından dolayı kullanılabilir bir formda geri kazanılabilir (Tylecote ve diğ., 1977). Ancak Dereköy antik bakır madeninde demir külçe ya da nihai ürün bulunmamıştır.

Yapılan Sem-Edx çalışmaları ile cüruf örneklerinde ölçülen bakır matlarının kükürt oranlarının %30 - 40 civarında olduğu görülmektedir. Bakır matlarının kükürtlü metal fazları olduğu ve en

son indirgenme işleminden önceki faz oldukları bilinmektedir. Bakır matlarındaki yüksek kükürt oranı dikkat çekmektedir. Cevher mineralojisi ve petografisi kısmında tartıştığımız üzere yüksek miktardaki kükürtün kaynağı CuFeS_2 (%34,94 S) ve FeS (%53,45) bünyesinden gelen kükürttür. Bazı örneklerde ise FeO içeriğinin % 75-85 aralığında olduğu görülmektedir. Bir bakır cürufunda bu derece yüksek FeO içeriğinin bulunması normal karşılanmamaktadır. Ancak Dereköy antik bakır madenine kaynaklık eden Bahtiyar Tepe cevherleşmesi demir cevher fazı da içeren bir bakır skarn oluşumudur. Bu durum cevher jeokimya sonuçlarında da görülebilmektedir (Tablo 4.7).

Yine Sem-Edx çalışmaları ile yapılan ölçümlerde bakır örneklerinin % 92,9 oranında Cu içerili oldukları saptanmıştır (Tablo 4.5). Bakırlı örneklerde, bir alaşımı düşündürecek farklı bir kimyasal bileşime rastlanmamıştır. Aynı zamanda, Dereköy ve dolayında özellikle bronz yapımında kullanılabilecek bir cevherleşme de bulunmamaktadır. Çalışma alanındaki intrüzyonlar, bölgenin jeodinamik evrimi gereği Sn üretmeye müsait değildirler. DİK ni temsil eden magmatik kayaç gruplarının I tipi olduğunu düşünürsek (Karacık, 2010) Sn dan ziyade Mo üretmeleri beklenir.

Wagner ve Öztunalı (2002), Dereköy Antik bakır işletmesinden aldıkları odun kömürlerinden yaptıkları ^{14}C analizleri sonucu M.S. 210-280 yıl şeklinde yaş tayini yapmışlardır. Seramik parçalarında yapılan analizler ise M.Ö. 30 ± 220 yıl yaş vermiştir. Bu tez çalışması kapsamında odun kömürlerinden yapılan ^{14}C analizlerinden M.S. 72-219 yıl şeklinde bir yaş belirlenmiştir. Tüm bu veriler Dereköy Antik Bakır İşletmesinin Geç Demir Çağı' nın sonlarına kadar aktif olarak çalıştığını ortaya koymaktadır. Zira yaş tayininde kullanılan odun kömürü örnekleri yüzeyden alınan örneklerdir. İlk ergitme işlemlerinin başladığı dönemi tarihleyebilmek için kazı yapılarak cüruf yığınlarının en alt seviyesinden karbonlu örneklerin bulunması ve bu örneklerden yaş tayini yapılması gerekmektedir.

5.1.3. Demirköy Fatih Dökümhanesi' nin Demir Kaynağı ve Metalurjisi

Bölgede antik dönemlerden beri demir cevherinin ergitilerek metalurjik işlemlerin yapıldığı bilinmektedir ancak bölgede metalik bir maden yatağı bulunmamaktadır. Bu nedenle demir cevherinin kaynağı hakkında farklı araştırmalar yapılmıştır (Dervişoğlu, 2005; Danışman, 2007; Yıldırım, 2015).

Granitlerin şistlerle kontakt zonunda hiç bir demir cevheri görülmediği ancak fazla miktarda kuvars kristallerinin magnetit ve hematit kristalleri ile girift olarak ufak blok ve parçalar halinde, etrafta serpilmiş olduğu tespit edilmiştir (Alpay, 1950). Ayrıca granitler ve metamorfik şistler içinde ince magnetit tanelerinin serpilmiş olduğunu ve bu granitlerin alterasyonu sonucu magnetitlerin serbestleşerek Samakof (Demirköy) ile Bulanık Dere ve Tali kollarında bazı yerlerde %15 e varan siyah magnetit içerikli kumları oluşturduklarını ve yüksek fırının bu magnetit kumları ile beslendiği belirtilmiştir (Alpay, 1950).

Arkeolojik çalışmalara göre magnetit kumunun kullanılan ana cevherlerden biri olduğu ileri sürülmüştür. Kazılarda yüksek oranda saflaştırılmış magnetit kumu depolama alanları keşfedildiği ve bu depolardaki magnetit kumlarının % 70'in üzerinde saflığa sahip olduğu ileri sürülmüştür. Magnetitli kumların dere sedimanları içinde hala görülebildiğini ve silisli ganglardan basit bir yıkama ile kolaylıkla zenginleştirilebileceği ifade edilmiştir (Danışman, 2007).

Dere sedimentlerinde bol miktarda bulunan yerel magnetit kumlarının ana cevher kaynağı olduğu ileri sürülmüştür (Özbal, 2008).

Demirköy işletmelerinde en belirgin cevherin magnetit kumu olduğu ve Fatih Dökümhanesi'nin çeşitli yerlerinde zenginleştirilmiş magnetit kum depoları bulunduğu belirtmiştir. Ayrıca dere kenarlarından alınan kum örneklerinde %40'a varan magnetit bulunduğu ileri sürülmüştür (Danışman, 2012).

Osmanlı arşivlerine göre bölgedeki demir cevherinin kısmen dere yataklarından kısmen de toprak tabakaların kazılmasıyla çıkarıldığı belirtmektedir (Yıldırım, 2015).

Demirköy çevresindeki ana demir cevheri yataklarının hematit ve magnetit kumları olduğu belirtmiş olup arkeolojik kazılar sırasında bir kaç magnetit kum depolama alanının ortaya çıkarıldığı ifade edilmiştir (Dervişoğlu, 2005). Demirköy'deki çeşitli yerlerden toplanan farklı cevherlerin savaklarda yıkanarak zenginleştirildiği ve Bulanık Dere boyunca alınan bir litre nehir tortusunda 350 gram magnetit kumu elde edilebildiği ileri sürülmüştür (Dervişoğlu, 2005).

Plaser tipi maden yataklarının oluşumu diğer metalik maden yataklarının oluşumu kadar yaygın değildir ve oluşması için çok özel koşullar gerekmektedir. Her ne kadar araştırmacılar

magnetitli plaserleri cevher kaynağı olarak ileri sürmüşlersede bu durumu jeokimyasal ve mineralojik olarak ortaya koyan bir çalışma bulunmamaktadır.

Demirköy intrüzif kompleksi gabro, diyorit ila alkali granit (ana gövde), siyenit / monzonit ve mafik dayklar olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır. Bileşimlerindeki Fe_2O_3 oranı demirköy granodiyorit ve diyoritlerinde 4,76-8,38 (wt%), Demirköy gabrolarında 8,58-14,91 (wt%) ve Yiğitbaşı gabrolarında 11,72 (wt%) oranındadır (Karacık ve Tüysüz, 2010). Bu kayaların yüzey kısımlarının önemli bir bölümü ayrışma ve bozunma göstermektedir. Ulusoy, (2012) yapmış olduğu çalışmada ayrışma ve bozunma derecelerini Ro, PI, MWPI, CIA, CIW parametrelerine göre değerlendirerek sınır değerlerin üzerinde olduğunu ve önemli derece ayrışma bozunma gözlendiğini ortaya koymuştur. Özellikle yağışlı havalarda Demirköy ve civarındaki derelerin akıntılarındaki koyu renkli bileşenler göze çarpmaktadır (Şekil 5.3; 5.4).



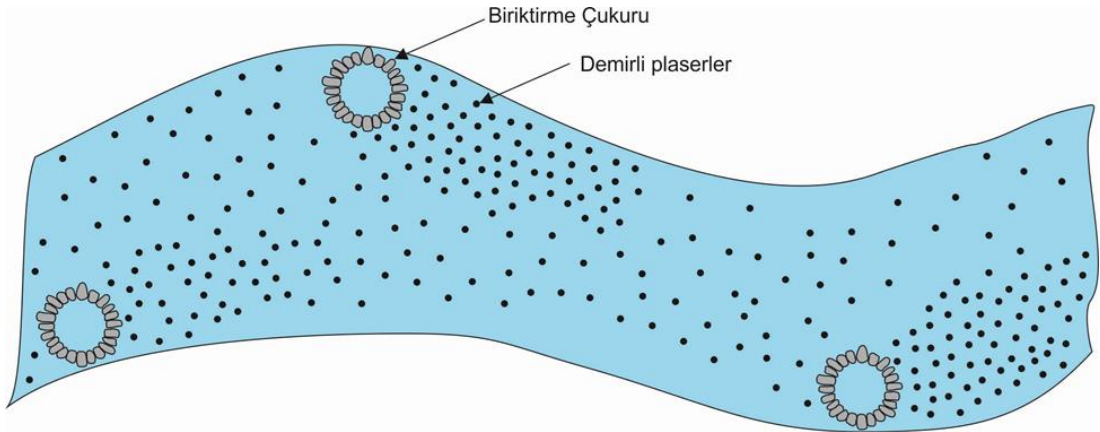
Şekil 5.3: Demirköy, Değirmen dere içindeki koyu renkli hatlar şeklinde belirginleşen demirce zengin kısımlar.

Hatta yağış sırasında oluşan dere taşkınlarından sonra dere kenarlarında demirli bileşenlerin zenginleştiği görülebilmektedir. Buna ek olarak sadece derelerde değil ayrışma bozunmanın görüldüğü mostralarda ve özellikle stabilize yollarda yoğunluk farklı ile ayrılan magnetit kumlarının, granit arenalarının alt kısımlarında elenerek biriktiği görülmektedir.



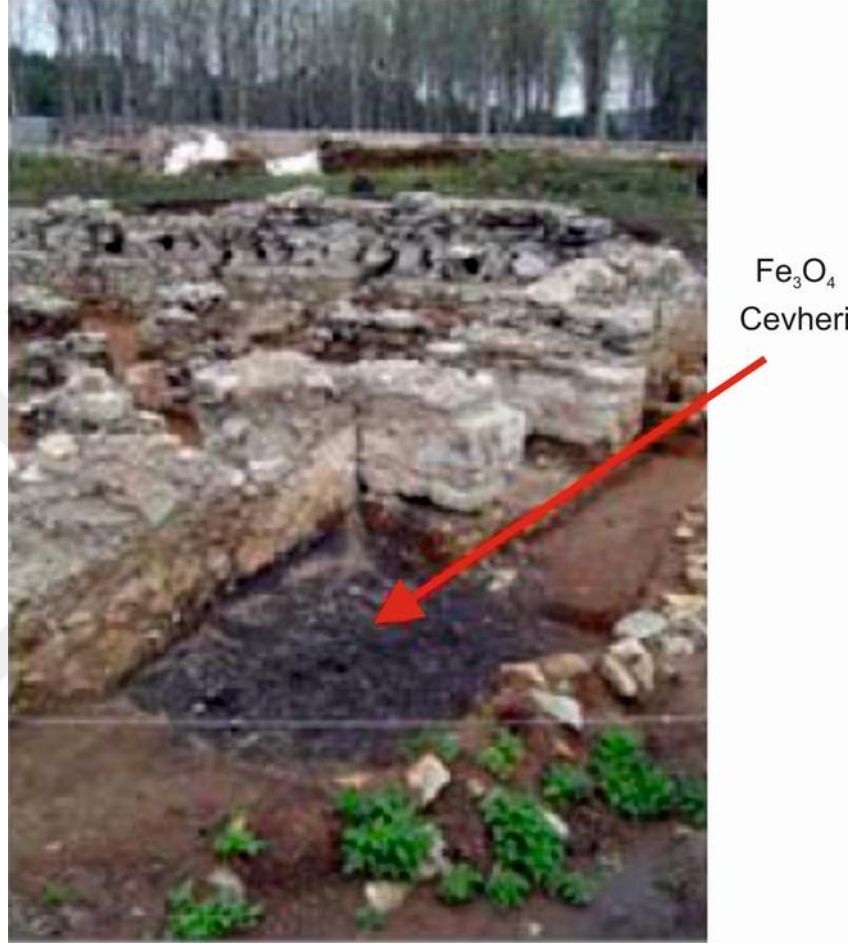
Şekil 5.4: Demirköy, Değirmen dere taşkınlarında zenginleşmiş demirli plaser zonlar.

Derelerde biriken magnetit kumlarının toplanması için ise farklı bir yöntem izlendiği bilinmektedir. Yıldırım, (2015) yapmış olduğu çalışmada, derelerde magnetit kumlarının daha kolay toplanabilmesi için dere kenarlarında çukurlar (Şekil 5.5) açıldığını ve ağırlıkları sebebi ile magnetitlerin burada birikmesinin sağlandığını Osmanlı arşivlerine (BOA, ŞD. 607/11.) dayandırmaktadır (Yıldırım, 2015). Bu tür biriktirme çukurlarının varlığını Hamdibey köyü sakinleri de ifade etmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: Demirköy ve civarındaki derelerde demirli bileşenlerin biriktirilmesi için açılan çukurların şematik gösterimi.

Biriken magnetit kumlarının zenginleştirildikten sonra fırınlarda ergitilmek üzere dökümhane kompleksindeki depolara stoklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: Ana dökümhane kompleksindeki magnetit kumu deposu (Dervişoğlu, 2005).

Antik dönem demir işletmelerinde kullanılan demir cevheri kaynağının belirlenmesi, kullanılan pirometalurji yöntem ve tekniklerinin anlaşılması bakımından önemlidir. Bu durum, Trakya bölgesindeki antik endüstri ağının ve ekonomik etkileşimin aydınlatılmasına önemli bir katkı sağlayabilir.

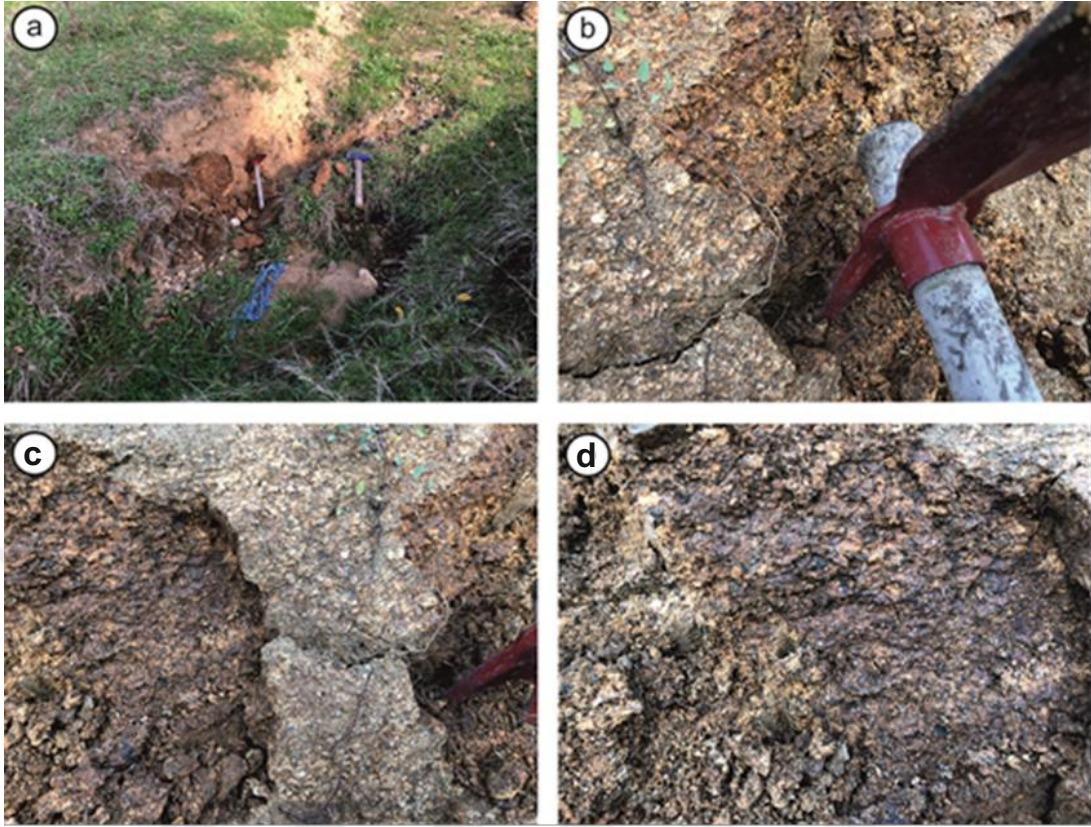
Aslında Anadolu'dan Balkanlara uzanan bir koridor olan Trakya bölgesinde işletilmiş farklı madenler de bulunmaktadır. Fatih Dökümhanesi' nin yaklaşık 250 km KB sındaki Sredna Gora Dağı Prehistorik dönem, Antik dönem ve Ortaçağ döneminden kalma binlerce eser ve cevher

Üretim izlerine ev sahipliği yapmaktadır. Korunan bu eserler arasında maden ocakları, taş ocakları, yer altı geçitleri ile madencilerin araç ve tesisleri de yer almaktadır. Bu bölgedeki demir üretimlerinin de magmatik kayaların ayrışma ve yıkanması sonucu elde edilen malzemeler ile özellikle de magnetite zengin alüvyal plaserlerden toplanmış dere kumları olduğu belirtilmektedir (Nenov, 2008).

Ayrıca bugün Yunanistan' a bağlı olan Taşoz Adası'ndaki titanyumca zengin magnetitli kumlarından Roma döneminden güncel döneme kadar demir üretildiği de bilinmektedir (Photos, 1987).

Yıldırım (2015), Samakov (Demirköy) daki demir cevherlerinin sadece dere yataklarından alınmadığını kısmen de toprak tabakaların kazılması ile çıkarıldığını hatta Bulgar ve Rum ocukların dağlarda tepelerde maden çıkartarak Osmanlı maden eminine sattıklarını farklı kaynaklara dayandırarak anlatmıştır (şekil 5.7).

Gerçekten de Fatih dökümhanesi ve çevresinde yapılan kazılarda zeminin henüz tam olarak topraklaşmadığı (yarı ayrışmış granit), granit dokusunun hala korunduğu ve amfibol minerallerinin gözle seçildiği görülmektedir (şekil 5.7).



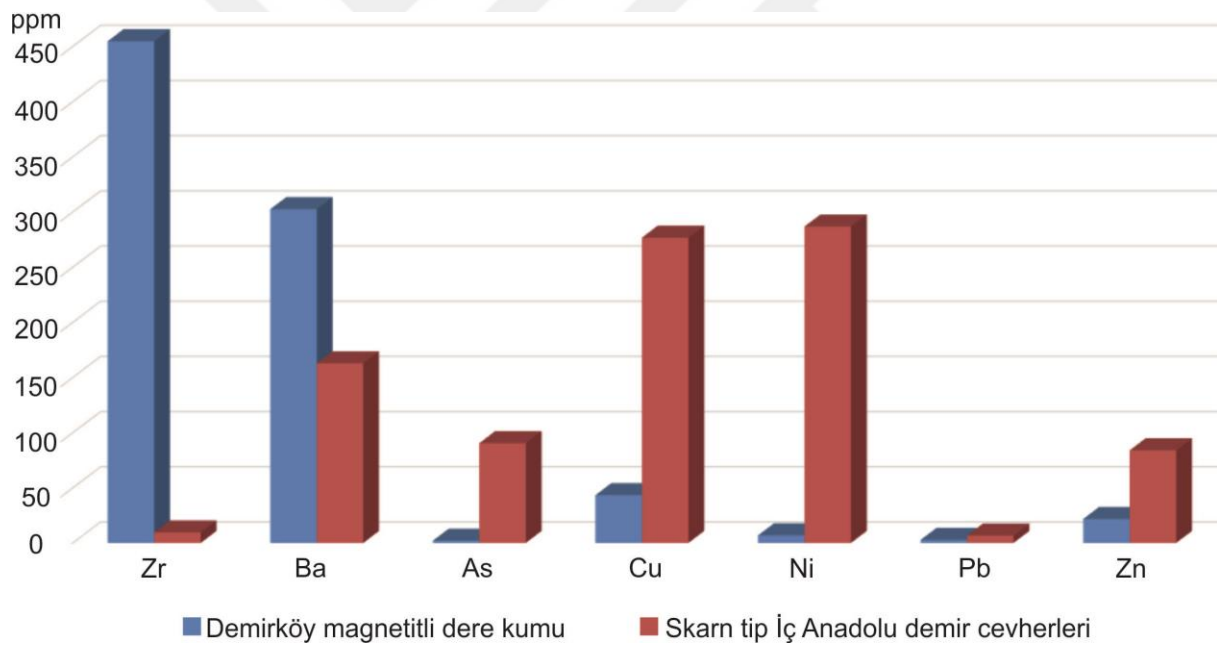
Şekil 5.7: Fatih Dökümhanesi çevresindeki granit dokusunun a) uzaktan görünümü, b-c-d) amfibollerin korunduğu toprak görüntüsü.

Ayrışmış granit ve dere kumu örneklerinden yapılan jeokimya analizleri sonucunda Zr, Ba, Ti gibi ağır elementlerce zenginleşmiş olması DİK den ayrılan kumların ayrışma ve taşınma süreçleri sonucunda zenginleştiğine işaret etmektedir. Cevherin ergitildikten sonra metalin alınması ile ortaya çıkan cüruflardan yapılan jeokimya analiz sonuçlarına göre ise Zr ve Ba' un cevher örneklerine kıyasla daha fazla zenginleşmesi ise Fatih Dökümhanesinde ergitilen cevherlerin kaynağının DİK den ayrışma taşınma ile oluşan malzemeler olduğunu teyit etmektedir.

Zira Demirköy intrüzif kompleksi üyelerinin Zr zenginleşme miktarları ortalama olarak 88 ppm, TiO_2 zenginleşme oranı ise 0,57 ppm dir (Karacık, 2010), Değirmendere' nin taşkınlarında biriken ve % 55 oranında Fe_2O_3 bileşimine sahip olan dere kumu örneğinde (D,Kum-1) Zr elementi, demirköy intrüzif kompleksi ortalamasına göre yaklaşık olarak 16 kat zenginleştiği, TiO_2 bileşiminin 4 kat zenginleştiği görülmektedir, Cüruf örneklerinde ise Zr zenginleşme oranı 35 katına kadar çıkarken TiO_2 zenginleşme oranı 10 katına kadar çıktığı

görülmektedir (Tablo 4.17; 4.21). Bu durum, demirin elde edilmesinde kullanılan metal kaynağı olarak derelerde plaser olarak zenginleşen magnetit kumlarının ve yerinde ayrıışmış Demirköy intrüzif kompleksine ait magmatik kayaların arenalaşmış kısımlarının yıkanarak belirli oranlarda zenginleştirilerek kullanıldığına işaret etmektedir.

İç Anadolu'daki skarn tipi demir yatakları ile Demirköy magnetitli dere kumlarını ağır element içerikleri bakımından karşılaştırdığımızda farklı bileşimlere sahip olduklarını görmekteyiz (Şekil 5.8). Bu durum Demirköy'deki izabe işlemlerinde, cevher kaynağı olarak skarn tipi bir demir cevherleşmesi kullanılmadığını göstermektedir. Dere kumlarının özellikle Zr ve Ba içeriklerinin skarn tipi demir cevherleşmelerine kıyasla yüksek olması granitik bir kayanın ayrışması sonucu böyle bir cevherin zenginleşebileceğine işaret etmektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: Skarn tip İç Anadolu demir cevherleri ve Demirköy magnetitli dere kumlarının ağır element içeriklerinin karşılaştırılması (Skarn tip İç Anadolu demir cevherlerine ait değerler Öztürk ve diğ., 2016'dan alınmıştır).

Benzer şekilde Ige ve Rehren (2003), Güneybatı Nijeryadaki Osuba şehrinde eski bir Yoruba kenti olan Ife Krallığında yaptığı çalışmada yüksek Fe-Mg içerikli ultramafik kayaçların, yüksek sıcaklık ve yüksek neme sahip tropik yağmurlarla ayrışmasından oluşan çakıl ve kumların cevher kaynağı olarak kullanıldığını ileri sürmüştür. Yaptıkları çalışmada ultramafik

kayalardan ayrılan kumların yıkamak için bir akıntıya taşındığını hatta çeşitli yöntemlerle yüzdürülerek zenginleştirdiklerini ileri sürmüşlerdir (Ige ve Rehren, 2003). Çalışma alanında aldıkları cüruf örneklerinden yaptıkları analiz sonucu ise ZrO_2 içeriklerinin ortalama 6430 ppm (270-11070ppm), TiO_2 içerikleri ortalama % 8,04 (% 0,9-11,1) olduğunu tespit etmişlerdir (Ige ve Rehren, 2003).

Cüruf örneklerinden yapılan jeokimya analiz sonuçlarına göre; Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Au nun cevhere göre cürufta azaldığı görülmektedir. Bu durum, Fe ile birlikte hareket ederek bu elementlerin metal fazına geçtiğine işaret etmektedir.

Cevhere göre cürufta Al_2O_3 miktarının artması aluminasilikat minerallerinin cürufta kaldığına işaret etmektedir. CaO ve MgO miktarının cevhere göre cürufta 2 kat artması da Ca ve Mg lu minerallerden diyopsit ($CaMgSi_2O_6$), montisellit ($CaMgSiO_4$) ve ojit minerallerinin cürufta kaldığını göstermektedir. Benzer şekilde Ige ve Rehren (2003) de yaptığı çalışmada CaO, MgO, K_2O , P_2O_5 ve Al_2O_3 ün cevhere göre cürufta zenginleştğini belirtmiştir.

K_2O nun cevhere göre cürufta 3 kat artması cürufta görülen sanidin ($NaAlSi_3O_8$) minerallerine karşılık gelmektedir. Ayrıca Rb elementinin de benzer iyon yarıçapı nedeniyle K ile birlik oluşturarak cevhere göre cürufta 3 kat zenginleştği görülmektedir.

Cevhere göre cürufta hafif nadir yer elementlerinin yaklaşık 6 kat ağır nadir yer elementlerinin ise yaklaşık 5 kat zenginleştği görülmektedir.

Ba ve Sr un cevhere göre cürufta zenginleşmesi Ca^{2+} ile birlikte hareket edeceği için diyopsit, montisellit gibi minerallerin yapısına katıldığı düşünülmektedir.

Sc un cevhere göre cürufta 2 kat zenginleşmesi cürufta oluşan piroksen minerallerinin yapısına katıldığına işaret etmektedir.

Demirköy İntrüzif Kompleksi, Istranca Masifi'ni kesen en genç sokulumlardan birisidir. Ana gövdesi diyoritten alkli granite değişmekle birlikte gabro, siyenit/monzonit ve mafik daylardan oluşmaktadır. Jeokimyasal olarak kalkalkalen, metaluminalı ve orta K karakterlidir (Karacık ve Tüysüz, 2010). Metalümina karakterli magmaların Fe, Au, Pb-Zn, Cu türü cevherleşmeleri oluşturacağıda bilinmemektedir (Kurt, 2014).

Fatih Dökümhanesinde Renn fırını ve yüksek fırınlar kullanılmıştır (Danışman, 2012). Ana dökümhane çevresindeki irili ufalı fırınların ise 140-150 cm yüksekliğe sahip 70-80 cm çapındaki vigne veya bekne olarak adlandırılan küçük fırınlar olduğu bilinmektedir (Danışman, 2012). Burdaki üretimin 1877-78 tarihlerinde savaş sebebi ile durduğu tahmin edilmektedir. Bu tarihten sonrası için bir kayıt bulunmamaktadır (Danışman, 2012). Bizans ve Roma dönemlerinde ilkel fırınlarla üretimler yapılmış olsa da Osmanlı döneminde yüksek fırınlar kullanılmıştır. Bu fırınlardan elde edilen cüruflardan yapılan Sem-Edx analizleri ile %96,33 FeO bileşimleri tespit edilmiştir. Kimyasal olarak böyle bir sonucun sünger demirden alınamayacağı bilinmektedir. Çünkü sünger demir, demirin ergime noktasının (1563 °C) altında, 800-1200 °C sıcaklıklarda indirgenmesinin bir ürünüdür (Barati, 2014). Ancak yüksek sıcaklıklarda indirgenme koşulları ile böyle metalik bir faza ulaşmak mümkündür.

Demirköy dökümhanesi dere kenarında kurulmasındaki amacın su gücünün izabe işlemlerinde kullanılmasıdır. Dökümhanede yapılan çeşitli sistemlerle (su kanalı, metal çarklar ve diğ.) su gücünün yüksek fırınların harlanmasında kullanılan körükleri çalıştırmada kullanıldığı bilinmektedir (Danışman, 2012). Körüklerle fırına verilen hava, ateşi harlamakta ve yüksek sıcaklıklara ulaşılmasını sağlamaktadır. XRD analizleri ile dökümhaneden alınan cüruflarda mullit mineralleri tespit edilmiş olmasına rağmen krsitobalit görülmemektedir. Mullit minerallerinin ise sadece 1500 °C deki kalsinasyon sıcaklıklarında tek başına görüldüğü bilinmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklara ulaşılarak cevher minerallerinin hematitten (Fe_2O_3) magnetite (Fe_3O_4), magnetitten wüstite (FeO) ve son olarak elementel demire (Fe) indirgendiği anlaşılmaktadır.

5.2. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında Dereköy antik bakır madeni ile Demirköy antik demir madeni cüruflarının jeolojisi, mineralojisi, petrografisi, jeokimyası ve olası cevher kaynakları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

5.2.1. Dereköy Antik Bakır Madeni

1) Dereköy antik bakır madeni, Bahtiyar Tepe skarn zonu içinde yer alır ve cüruflar yaklaşık 30.000 m² lik bir alanda yayılım gösterir. Cürufun boyutları 100 m x 300 m, derinliği ise 1,5 m dir. Cürufların hacimce dağılımından çıkarılan hesaplamalara göre yaklaşık 5400 ton bakır elde edilmiş olmalıdır.

- 2) Cürüftaki diyopsit, hedenbergit ve titanomagnetit minerallerinde ani soğumalara (undercooling) bağlı olarak gelişmiş dendrit ve iskelet yapıları görülmüştür.
- 3) Cürufta düşük SiO_2 değerleri yanında %91 e varan Fe_2O_3 değerleri magnetitik bir malzeme kullanıldığını göstermektedir.
- 4) Cüruflarda yapılan SEM-EDX çalışmalarına göre, bakır mat ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) oluşumlarının yüksek kükürt (%35) içerikli oldukları anlaşılmaktadır. Bu durum, kükürt içeriği % 35 olan kalkopirit (CuFeS_2) içeren bir cevherin kullanıldığını ve cevherin tam olarak metale indirgenemediğini göstermektedir.
- 5) Cürufların matriks kısmında yapılan SEM-EDX çalışmaları, bunların silikatik bileşenler ($\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) diyagramına göre (Levin 1964) fayalit alanına düştüğü görülmektedir. Mikroskobik çalışmalar, daha geç evreye ait piroksenlerin fayalit içindeki boşluklarda geliştiğini göstermektedir. Fayalit hamur ve piroksenler içinde düzensiz şekilde dağılmış 1-40 mikron arasında değişen boyutlarda bakır sülfür (CuS , Cu_2S) kürecikleri yer almaktadır. Bu kürecikler kenarlarından itibaren, oksitlenerek vüstit (FeO) mineraline dönüşmüştür.
- 6) Kalkolitik Dönem ve Erken Bronz Çağı' na ait farklı antik maden cüruflarının yaklaşık bakır içeriklerinin sırası ile %12-50, %1-3 arasında olduğu bilinmektedir (Bourgarit (2007)). Buna göre düşük bakır içerikli (ppm) cüruflar, Dereköy antik bakır madeninde uygulanan ergitme tekniklerinin Kalkolitik Dönem ve Erken Bronz Çağı' na göre daha ileri olduğunu göstermektedir.
- 7) Cürufların XRD analizlerinde bakırlı minerallerden tenoritin tek başına görülmesi, cevherinin ergimesi için gerekli olan 1100 °C sıcaklığı ulaşıldığına işaret etmektedir.
- 8) Ergitme işlemleri sırasında NYE'lerin tamamı cürufa geçmektedir. Ancak cüruftaki çok yüksek negatif Eu anomalisi diğer NYE'lerine göre Eu'nun daha fazla metal fazına geçtiğine işaret etmektedir. Bunun muhtemel nedeni Eu'nun 2+ ya indirgenebilen bir NYE elementi olmasıdır.
- 9) İz elementlerden Zr, Ba, Rb, Sr, Mo, Pb, W, Ta cüruf fazında, Au, Ag, Cd' un ise metal fazında zenginleştiği görülmektedir.

10) Cevher ve cüruf örneklerinin jeokimyasal analizleri Dereköy antik bakır madeninde yapılan ergitme işlemleri sırasında ergitmeyi kolaylaştırıcı ilave bir malzemenin (flux) kullanılmadığını göstermektedir.

11) Cüruflar içerisinde korunmuş kömürleşmiş odun örneklerinden yapılan ^{14}C yaş tayini analizleri, Dereköy antik bakır madeninin M.S. 72-219 yılları arasında işletildiğini göstermektedir.

12) Dereköy’de antik dönemde ergitilen bakırın olası kaynağı için cürufların da üzerinde bulunduğu Bahtiyar Tepe skarn zonundan örnekler alınmıştır. Mineralojik, petrografik incelemeler skarn zonunun piroksen, granat, kuvars, magnetit, pirit, kalkopirit, epidot, kovellin, hematit, götit, malahit, azurit minerallerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Analitik veriler Bahtiyar Tepe cevherleşmesinin sülfürlü, karbonatlı skarn tip $\text{Cu} \pm \text{Fe}$ cevherleşmesi olduğuna işaret etmektedir.

Bahtiyar tepe skarn cevheri ve cürufun kondrite normalize NYE desenlerinin benzerlik göstermesi de antik dönemde Bahtiyar Tepe skarn cevherleşmesinin cevher kaynağı olarak kullanıldığına işaret etmektedir.

5.2.3. Demirköy Fatih Dökümhanesi

1) Demirköy Fatih Dökümhanesi Demirköy’ ün yaklaşık 4 km doğusunda yer alır. Demirköy Fatih Dökümhanesi’ cüruflarının SEM-EDX verileri cürufların ana bileşiminin camsı hamurdan oluştuğunu göstermektedir. Camsı hamur içerisinde fayalit kristalleri ve % 96’ ya varan FeO bileşimine sahip demir kürecikleri yer almaktadır.

2) XRD analizlerine göre cürufların dolomit, kuvars, sanidin, anortoklaz, hematit, magnetit, albit, diyopsit, ojit, lösit, ankerit, mullit ve kordiyerit mineralleri içerdiği tespit edilmiştir.

3) Demirköy cüruflarının SEM-EDX verileri, cüruflarda mullit mineralleri ile birlikte kristobalit minerallerinin görülmemesi demirin ergimesi için gerekli olan $1563\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ulaşıldığına işaret etmektedir. Zira, aynı ortamda mullit ve kristobalit kalsine edildiğinde sadece $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar birlikte görülmekte ve $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’nin üzerindeki sıcaklıklarda sistemde sadece mullit kalmaktadır.

- 4) Dereköy antik bakır madeni cüruflarına benzer şekilde NYE'lerin tamamı cürufta zenginleşmiştir. Eu elementi 2+ ya indirgenebildiği için demir fazına geçtiğinden negatif anomali göstermektedir.
- 5) İz elementlerden Zr, Ba, Cs, Hf, Th, U, Y, Sr' un cüruf fazında, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Au' ın metal fazında zenginleştiği görülmektedir.
- 6) Dere kumları negatif Eu anomalisine sahiptir. Bu durum granodiyoritlerin bünyesindeki plajiyoklazların ayrışma sürecinde büyük oranda yıkanarak uzaklaştığına işret etmektedir.
- 7) Dere kumu ve cüruf jeokimya analiz sonuçlarına göre Demirköy Fatih Dökümhanesinde yapılan ergitme işlemlerinde ilave malzeme (flux) kullanılmamıştır.
- 8) Kömürleşmiş odun örneklerinden yapılan ^{14}C yaş tayini analizine göre Fatih Dökümhanesi'nde demir ergitme işlemlerinin M.S. 1812-1919 yılları arasında yapıldığını göstermektedir.
- 9) Demirköy'de izabe için kullanılan olası kaynağın bölgedeki granitoidlerden serbestleşerek derelerde zenginleşen plaser olduğu düşünülmektedir. Mineralojik petrografik incelemelere göre Demirköy İntrüzif Kompleksine ait granodiyoritlerin ayrışması ile dere yataklarında magnetitli plaserler şeklinde zenginleştiği görülmüştür. Dere kumu ve cüruf örneklerinin NYE'lerinin kondrite normalize desenlerinin benzerlik göstermesi, cevher kaynağının bölgedeki granodiyoritlerden ayrılarak plaser olarak zenginleşen magnetit kumları olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Akgündüz, S., 2017. Istranca Masifi'nin Batı Kesimlerinde (Kırklareli Kuzeyi) Mesozoyik-Erken Senozoyik Tektonizması ve Jeolojik Evrimi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 234 s, Ek, (Yayınlanmamış) İstanbul.
- Akın, G., 2006. Küresel Isınma, Nedenleri ve Sonuçları. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi 46, 2 (2006) s 29-43, 2006.
- Alpay, B., 1950. Demirköy (Küçük Samakov) Demir Madeni Hakkında Rapor. MTA Raporu (Yayınlanmamış)
- Aksay, C.S., Ketenoğlu, O., Kurt, L., 2005. Küresel Isınma ve İklim Değişikliği. Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fen dergisi. Cilt 1, Sayı 25, s 29-42, 2005.
- Aitchison, L. A., 1960. History of Metals; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1960; Vol. 1, pp39-40.
- Arndt, N., Leshner, C.M. ve Barns, S.J. 2008. Komatiite, Cambridge University Press, ISBN-13 978-0-521-87474-8.
- Araç, T. and Suzuki, T., 1987. Transformation of tridymite to cristobalite below 1470°C in silica refractories. Journal Of Materials Science 22 (1987) 2248-2252.
- Aysal, N., Keskin, M., Peytcheva, I., Duru, O., 2017. Geochronology, Geochemistry and Isotope Systematics of a Mafic-Intermediate Dyke Complex in the İstanbul Zone. New constraints on the evolution of Black Sea in NW Turkey. In: Simmons, M.D., Tari, G. C., Okay, A.I. (Eds.), Petroleum Geology of the Black Sea, Geological Society of London, Special Publications, 464, 25 September 2017, 10.1144/SP464.4.
- Aysal N., Yılmaz Şahin S., Güngör Y., Peytcheva I., Öngen A.S., "Middle Permian-early Triassic magmatism in the Western Pontides, NW Turkey: Geodynamic significance for the evolution of the Paleo-Tethys", Journal Of Asian Earth Sciences, pp.83-103, 2018
- Avarmaa, K. ve diğ 2016. Equilibria Of Gold And Silver Between Molten Copper And FeOx-SiO₂-Al₂O₃ Slag In Weee Smelting At 1300 °C. Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016 pp 193-202.
- Baker, A. J. (1983). Wood Fuel Properties and Fuel Products from Wood. In R. J. Obay (Ed.), Proceedings of Fuelwood Management and Utilization Seminar (pp. 14-25). East Lansing, MI: Michigan State University.
- Barati, M., 2014, Application of Slag Engineering Fundamentals to Continuous Steelmaking, Treatise on Process Metallurgy, Volume: 2, 305-357. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096984-8.00015-X>

- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluidrock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93 (3–4), 219–230.
- Bedi, Y., Vasilev, E., Dabovski, C., Ergen, A., Okuyucu, C., Doğan, A., Tekin, U., Ivanova, D., Boncheva, I., Lakova, I., Sachanski, V., Kuşcu, I., Tuncay, E., Demiray, G., Soycan, H., and Göncüoğlu, M.C., 2013. New age data from the tectonostratigraphic units of the Istranca “Massif” in NW Turkey: A correlation with SE Bulgaria: *Geologica Carpathica*, v. 64, p. 255–277. 10.2478/geoca-2013-0019
- Belford, P., Ross, R.A., 2007. English steelmaking in the seventeenth century: the excavation of two cementation furnaces at Coalbrookdale. *Historical Metallurgy* 41(2) 2007 105–123.
- Baykan, D., 2016. Antik Metalurji Uygulamaları, MTBilimsel, Yer Altı Kaynakları Dergisi, Yıl: 5 Sayı: 9
- Begeman, M.L., Amstead, B.H. 1968. Manufacturing Processes. Library of Congress Catalog Card Number: 68-30907. Copyright © 1968 by John Wiley & Sons, Inc.
- Beja-Pereira, A. ve diğ., (27 yazar) (2006) „The origin of European cattle: evidence from modern and ancient DNA“, *PNAS* 103 (21): 8113-8118.
- Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., 2002, Igneous Zircon: Trace Element Composition as an Indicator of Source Rock Type, *Contrib Mineral Petrol* (2002) 143: 602–622
- Boccaletti, M., Manetti, P., Peccerillo, A., Stanisheva-Vassileva, G., 1978. Late Cretaceous high-potassium volcanism in eastern Srednogie, Bulgaria. *Geol Soc Am Bull* 89:439-447
- Bourgarit, D., 2007. ‘Chalcolithic copper smelting’, in S La Niece, D Hook and P Craddock (eds) *Metals and mines, studies in archaeometallurgy* (London), 3-14.
- Bouquain, S., Arndt, N.T., Hellebrand, E., Faure, F. 2009. Crystallochemistry And Origin Of Pyroxenes In Komatiites. *Contrib Mineral Petrol*, 158:599–617.
- Boncev, E., 1974, General features of the geological structure of Bulgaria : International Association on the genesis of ore deposits (4 th. Symposium of IAGOD), Varna, 35-43.
- Bogdanov, B., Dachev, H. ve Vulchanov, A., 1974, Metallpgey of Bulgaria in the context of plate tectonics : International Association on the genesis of ore deposits (4 th. symposium of IAGOD), Varna, 58-63.
- Boyadjiev, S., 1974, On the results of the radiometric age determinations of the pre - Mesozoic basement in parts of Balkan peninsula : International Association on the genesis of ore deposits (4 th symposium of IAGOD), Varna, 15 -27.
- Boztuğ, D., Otlı, N., 2001. Magmatik Perojenez. Tübitak Lisansüstü Yaz Okulu Akçakoca-Düzce, 7-12 Haziran, 2001.

- Brudford, M. W., Bradley, D. G., Luikart, G., 2003. DNA Markers reveal the Complexity of Livestock Domestication", *Nature Rev.* 4: 900-910.
- Burnham, A.D., Berry, A.J., Halse, H.R., Schofield, P.F., Cibir, G., Mosselmans, J.F.W., 2015. The oxidation state of europium in silicate melts as a function of oxygen fugacity, composition and temperature. *Chemical Geology*. 411, 248–259
- Camerucci, M, A., Urretavizcaya, G., Cavalieri, A.L. 2001. Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1195-1204
- Cankut, S., 1973. Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır. Dağ Matbaacılık Koll. Şti. İstanbul-1973
- Carrigan CW, Mukasa SB, Haydoutov I, Kolcheva K (2003) Ion microprobe U-Pb zircon ages of pre-Alpine rocks in the Balkan, Sredna Gora, and Rhodope terranes of Bulgari: constraints on Neoproterozoic and Variscan tectonic evolution. *J Czech Geol Soc* 48:32–33
- Cavallini, M., 2013. Thermodynamics applied to iron smelting techniques. *Applied Physics a Materials Science & Processing*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013
- Chamveha, P., Chaichana, K., Chuachuensuk, A., Authayanun, S., Arpornwichanop, A., 2009. Performance Analysis of a Smelting Reactor for Copper Production Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1120–1125.
- Coghlan, H. H., 1939. Prehistoric Copper and Some Experiments in Smelting. *Trans. Newcomen Soc.* 1939-40, 20, 49–65.
- Cottrell, A. H., 1967. *An Introduction to Metallurgy*, Edward Arnold Ltd., London.
- Cöcen, Ü., MMZ 210 Kimyasal Metalurji ders notları.
- Çıvgın, İ., 2016. Bereketli Hilal’de Bitki Evcilleştirme Sürecini Etkileyen Faktörler: İklim, Doğal Çevre ve Kültürlerarası Karşılaşmalar (MÖ. 11000 – 7000). *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*. Cilt 8, Sayı 17, s 463-488.
- Danışman, H. H. G., F. Gerritsen, M. Kaçar, H. Özbal, R. Özbal, G. Tanyeli, Ü. Yalçın, Z. Yılmaz, (2007), “Demirköy-Samakocuk Iron Foundry: An Industrial Archaeology Project at an Ottoman Metal Work-Shop Complex in Thrace”, *TÜBA-AR Türkiye Bilimler Akademisi Arkeoloji Dergisi*, Sayı: 10, s. 91-109.
- Danışman, G., Gerritsen, F., Kaçar, M., Özbal, H., Özbal, R., Tanyeli, G., Yalçın, N., Yazıcı, N ve Yılmaz, Z. 2012. *International Iron & Steel Symposium*, 02-04 April 2012, Karabük, Türkiye.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Wise, W.S., Zussman, J., 2012. *Rock-Forming Minerals*, Vol. 4B: *Framework Silicates - Silica Minerals, Feldspathoids and Zeolites* 2nd Edition.

- Dervişoğlu, R., 2005. KIRKLARELİ, DEMİRKÖY OTTOMAN IRONWORKS: A Technological Investigation, Yüksek Lisans Tezi. Boğaziçi Üniversitesi.
- Erkan, Y., 1978. Kayaç Oluşturan Önemli Minerallerin Mikroskopta İncelenmeleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. A 26.
- Fan, Y ve diğ. 2014. Crystallization Behaviors of Copper Smelter Slag Studied Using Time-Temperature-Transformation Diagram. The Mining and Materials Processing Institute of Japan. Materials Transactions, Vol. 55, No. 6 (2014) pp. 958 to 963
- Faure, F., Arndt, N., ve Lioburel, G. 2006. Formation of Spinifex Texture in Komatiites: an Experimental Study. Journal Of Petrology. Volume: 47, Number: 8, Page: 1591-1610.
- Faure, F., Trolliard, G., Nicollet, C. and Montel, J.M., 2003. A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. Contrib Mineral Petrol 145: 251–263.
- Faure, G., 1998. Principles and applications of geochemistry. The Ohio State University, Second Edition.
- Fernández, H., Hughes, S., Vigne, J.-D., Helmer, D., Hodgins, G., Miquel, C., Hänni, C., Luikart, G., Taberlet, P., 2006. Divergent mtDNA lineages of goats in an Early Neolithic site, far from the initial domestication areas", PNAS 103 (42): 15375-15379.
- Fazeli Nashli, H., & Sereshti, R. A. (2005). Social transformation and interregional interaction in the Qazvin Plain during the 5th, 4th, and 3rd millennia B.C. Archaeologische Mitteilung aus Iran und Turan, 37, 7–26.
- Fazeli, H., Wong, E. H., & Potts, D. T. (2005). The Qazvin Plain revisited: A reappraisal of the chronology of northwestern Central Plateau, Iran, in the 6th to the 4th millennium BC. ANES, 42, 3–82.
- Forbes, R. J., 1950. Metallurgy in Antiquity: A Notebook for Archaeologists and Technologists; E. J. Brill: Leiden, The Netherlands, 1950.
- Fountain, C. (2013) The whys and wherefores of penalty elements in copper concentrates. Pp. 502–518 in: MetPlant 2013: Metallurgical Plant Design and Operating Strategies, Volume 5. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia.
- George, L.L., Cook, N.J., Bryony, B.P.C, Ciobanui, C.L. 2018. Trace Elements In Hydrothermal Chalcopyrite. Mineralogical Magazine, Cambridge University Press
- Georgiev, S., Von Quadt, A., Heinrich, C.A., Peytcheva, I. &Marchev, P. 2012. Time evolution of a rifted continental arc: integrated ID-TIMS and LA-ICPMS study of magmatic zircons from the Eastern Srednogie, Bulgaria. Lithos, 154, 53–67.
- Gowland, W., 1899. The Early Metallurgy of Copper, Tin, and Iron in Europe, as Illustrated by Ancient Remains, and the Primitive Processes Surviving in Japan. Archaeologia 1899, 56, 267–322.

- Gowlett, J.A.J., 2016. The discovery of fire by humans: a long and convoluted process. The Royal Society Publishing. Phil. Trans. R. Soc. B 371: 20150164.
- Götherström, A., Anderung, C., Hellborg, L., Elburg, R., Smith, C., Bradley, D. G. & Ellegren, H., 2005. Cattle domestication in the Near East was followed by hybridization with aurochs bulls in Europe", Proc. Royal Soc. 272: 2345-2350.
- Grand, J., Awala, H. and Mintova, S., 2015, Mechanism Of Zeolites Crystal Growth: New Findings and Open Questions. Royal Society of Chemistry.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2004. Extractive Metallurgy of Rare Earths. ISBN 0-203-67180-5 (Adobe e-Reader Format) International Standard Book Number 0-415-33340-7 (Print Edition) Library of Congress Card Number 2004047817
- Gurcke, K., 1989. Bricks and Brickmaking: A Handbook for Historical Archaeology by Karl Gurcke. American Antiquity, Vol. 54, No. 4 (Oct., 1989), p. 887
- Haak, W. ve diğ., (17 diğ. yazar) 2010. Ancient DNA from European early Neolithic farmers reveals their Near Eastern affinities", PLoS Biol. 8, e1000536.
- Hagdorn, H ve Göncüoğlu, M.C. 2007. Early-Middle Triassic echinoderm remains from the Istranca Massif, Turkey. Neues Jahrb Geol P-A 246:235–245. doi:10.1127/0077-7749/2007/0246-0235
- Hauptmann, A., 2007. The Archaeometallurgy of Copper Evidence from Faynan, Jordan. English edition © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007
- Heaney, P. J. (1994). Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. Reviews in Mineralogy. 29.
- Ichiyama, Y., Ishiwatari, A., Koizumi, K., Ishida, Y., ve Machi, S., 2007. Olivine-Spinifex basalt from the Tamba Belt, southwest Japan: Evidence for Fe- and high field strength element-rich ultramafic volcanism in Permian Ocean. Island Arc 16, 493–503.
- Ige, A., Rehren, T., 2003. Black sand and iron stone: iron smelting in Modakeke, Ife, south western Nigeria. Institute for Archaeo-Metallurgical Studies , 23 pp. 15-20.
- Jones, M.R., 2007. Oxhide Ingots, Copper Production, and The Mediterranean Trade in Copper And Other Metals in The Bronze Age. Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of MASTER OF ARTS
- Karacık, Z., Tuysuz, O., 2010, Petrogenesis of the Late Cretaceous Demirköy Igneous Complex in the NW Turkey: Implications for magma genesis in the Strandja Zone, Lithos 114 (2010) s 369–384.
- Kartal, M., 2003. Anadolu'nun Epi-Paleolitik Dönem Buluntu Toplulukları: Sorunlar, Öneriler, Değerlendirmeler ve Çeşitli Yaklaşımlar. DergiPark. Cilt 24, s 35-43.

- Kihara, K., Matsumoto, T., Imamura, M., 2010. Structural change of orthorhombic-I tridymite with temperature: A study based on second-order thermal-vibrational parameters. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*.
- Kiattisaksophon, P., Thiansem, S., 2008. The Preparation of Cordierite-Mullite Composite for Thermal Shock Resistance Material. *Chiang Mai J. Sci.* 2008; 35(1) : 6-10
- Kirov, G.N. VE Ivanov, I. 1968. Crystal Morphology of Fayalite From Copper converter Slags. *Kristall und Technik*, 3-4, pp.637-642.
- Khatibi, A., 2008. Distribution of Elements in Slag, Matte and Speiss During Settling, Master Thesis, Lulea University of Technology.
- Klement, L., Aromaa, R., Danczak, A., O'Brien, H., Taskinen, P and Jokilaakso, A. 2019. Distribution Kinetics of Rare Earth Elements in Copper Smelting. *Sustainability*.
- Kramar, S., Lux, J., Pristacz, H., Mirtic, B., Rogan, N., 2015. Mineralogical And Geochemical Characterization Of Roman Slag From The Archaeological Site Near Mosnje (Slovenia). *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 49 (2015) 3, 343–348. ISSN 1580-2949
- Larson, G. et al. (19 yazar) 2007. Ancient DNA, pig domestication, and the spread of the Neolithic into Europe“, *PNAS* 104 (39): 152-176.
- Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F., 1964. *Phase Diagrams for Ceramists: The American Ceramic Society*. Columbus, Ohio.
- Liati A, Gebauer D (1999) Constraining the prograde and retrograde P–T–t path of Eocene HP rocks by SHRIMP dating of different zircon domains: inferred rates of heating, burial, cooling and exhumation for central Rhodope, northern Greece. *Contrib Mineral Petr* 135:340–354. doi:10.1007/s004100050516
- Lindsley, D.H., 1983. Pyroxene thermometry. *Am. Mineral.* 68, 477–493.
- Longfellow, K.M. VE Swanson, S.E. 2011. Skeletal Tourmaline, Undercooling, and Crystallization History Of the Stone Mountain Granite, Georgia, U.S.A. *The Canadian Mineralogist* Vol. 49, pp. 341-357.
- Lucas, A., 2011. ‘Furnace’, *Encyclopedia of Technology and Invention, Facts on File*, New York, 2011.
- Mainz, V.V., 2015. Chapter 5, The Metals of Antiquity and Their Alloys, *Chemical Technology in Antiquity*, ISBN13: 9780841231122
- Marchev, P., Georgiev, S., Zajacz, Z., Raycheva, R., Manetti, P., Von Quadt, A. & Tomassini, S. 2009. High-K ankaramitic melt inclusions and lavas in the Upper Cretaceous Eastern Srednogorie continental arc, Bulgaria: implications for the genesis of arc shoshonites. *Lithos*, 113, 228–245.

- McClellan, J. E., 1999. III; Dorn, H. Science and Technology in World History; The Johns Hopkins University Press: Baltimore, MD, 1999; p21.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influences of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21, 169-200.
- Michard, A. and Alberede, F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 55, 51- 60.
- Nedialkov, R., Kamenov, B.K., Mavroudchiev, B., Tarassova, E., Popov, M., 2009. The Malko Tarnovo pluton in Southeastern Bulgaria: II. Evolution of the ore-magmatic system. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology • Sofia*. 2009, 47, 109-133.
- Nenov, T., 2008. Geoarchaeological Monuments of Ancient Mining in Sredna Gora Mountain. *Proceedings of the International Conference, 29-30 October 2008 Sofia, Publishing House "St. Ivan Rilski"*, Sofia, 258-262.
- Nesbitt, R.W. 1971. Skeletal crystal forms in the ultramafic rocks of the Yilgarn Block, Western Australia: evidence for an Archaean ultramafic liquid. *Spec. Publs geol. Soc. Aust.*, 3: pp. 331-347, 12-14, 1971.
- Metin, N.Y., 2015. Demirköy'deki fatih dökümhanesi kazı çalışmalarında ulaşılan sonuçlar (2010-2015)
- Mikodaa, B., Kuchaa, H., Potyszb, A., Kmiecika, E., 2018. Metallurgical slags from Cu production and Pb recovery in Poland – Their environmental stability and resource potential, *Applied Geochemistry*, 2018.
- Nakov, R., Kerestedjian, T., Kunov, A., 2002. The Silistar intrusive, eastern Srednogorie Zone, Bulgaria: structural data and potential for porphyry copper and epithermal systems. *Turk. J. Earth Sci.* 11, 217–229.
- Neuvonen, K. J., 1952. Heat of Formation and of Merwinite and Monticellite. *Am. J. Sci. Bowen Vol 2*, 373-80.
- Neumann, B., 1954. Die Altesten Verfahren der Erzeugung Technischen Eisens. *Freiberger Forschungshefte, Kultur und Technik, D6, Academic Verlag, Berlin*, p.39
- Oddy, W.A., Swaddling, J., 1985. Illustrations of Metalworking furnaces on Grek vases. *Furnaces and Smelting Technology in Antiquity, Occasional Paper 48. British Museum Yayınları. Londra*, 43-57.
- Ohta, E., Dogan, R., Batık, H., and Abe, M., (1988). Geology and mineralisation of dereköy porphyry copper deposit, northern thrace, Turkey. *Bulletin of the geological survey of japan*, vol. 39(2) p.115-134, 1988
- Okay A., Satır M., Tüysüz O., Akyüz S. & Chen F. 2001: The tectonics of the Strandja Massif: late-Variscan and mid-Mesozoic deformation and metamorphism in the northern Aegean. *Int. J. Earth Sci.* 90, 217—233. *Int J Earth Sci* 90:217–233. doi:10.1007/s005310000104

- Okay A. & Yurtsever A. 2006: Metamorphic rock units of Strandja Massif with post metamorphic Cretaceous rock units. Lithostratigraphic units of Thrace region. Committee of Stratigraphy Lithostratigraphic Units, Series 2. General Directorate of Mineral Research and Exploration Publications, 1- 41.
- Özdöl, S., 2011. Çanak Çömleksiz Neolitik Çağda Güneydoğu Anadolu'da Din Ve Sosyal Yapı. Tarih İncelemeleri Dergisi Cilt XXVI, Sayı 1 Temmuz 2011, s 173-199.
- Öztürk, H., Kasapçı, C., Cansu, Z., Hanilçı, N., 2016. Geochemical characteristics of iron ore deposits in central eastern Turkey: an approach to their genesis. International Geology Review. DOI: 10.1080/00206814.2016.1183236
- Photos, E., 1987. "Early Extractive Iron Metallurgy in N Greece: A Unified Approach to Regional Archaeometallurgy", PhD Thesis, University College Institute of Archaeology University of London.
- Pernicka, E., Eibner, C., Öztunali, Ö., Wagner, G.A., 2002. Early Bronze Age Metallurgy in the North-East Aegean. Troia and The Troad: Scientific Approaches. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2002
- Ratnawulan, a. F. Ve diğ. 2017. Effect of calcination temperature on phase transformation and crystallite size of copper oxide (CuO) powders. AIP Conference Proceedings 1868, 060009 (2017).
- Peytcheva, I., Von Quad, A., 1995. U-Pb Zircon Dating of metagranites from Byala-reka region in the east Rhodopes, Bulgaria. Proceeding XV Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Geological Society of Greece Special Publications no 4. pp.637-642
- Peytcheva I, Von Quadt A, Ovtcharova M, Handler R, Neubauer F, Salnikova E, Kostitsyn Y, Sarov S, Kolcheva, K., 2004. Metagranitoids from the eastern part of the Central Rhodopean Dome (Bulgaria): U-Pb, Rb-Sr, and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ timing of emplacement and exhumation and isotope-geochemical features. Miner Petrol 82:1–31. doi:10.1007/s00710-004-0039-3
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R., 2014. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. Applied Geochemistry
- Raymond, R., 1986. Out of the Fiery Furnace: The Impact of Metals on the History of Mankind; Pennsylvania State University Press: University Park, PA, 1986; p27.
- Rostoker, W., 1977. Some Experiments in Prehistoric Copper Smelting. Paleorient / Vol. 3 (1975-1977), pp. 311-315
- Ruşen, A., Geveci, A., Topkaya, Y. A., Derin, B., 2012. Investigation of Effect of Colemanite Addition on Copper Losses in Matte Smelting Slag, Canadian Metallurgical Quarterly, 51(2), 157–169.
- Ruşen, A., 2017. Cürufa Olan Bakır Kayıplarında Farklı Kroze Kullanımının Etkisi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32(2), ss. 125-135, Haziran 2017

- Saez, R. ve diğ. 2003. The extractive metallurgy of copper from cabezo juré, huelva, spain: chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium b.c. *The Canadian Mineralogist* Vol. 41, pp. 627-638 (2003).
- Schneider, H., Fischer, R.X., Schreuer, J., 2015. Mullite: Crystal Structure and Related Properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 [10] 2948–2967.
- Sherafat, S., Yavuz, F., Noorbehesht, I., Yıldırım, D.K., 2013. Mineral chemistry of Plio-Quaternary subvolcanic rocks, southwest Yazd Province, Iran. *Int. Geol. Rev.* 54 (13), 1497–1531.
- Shea T, Hammer J. E., 2013. Kinetics of cooling- and decompression-induced crystallization in hydrous mafic-intermediate magmas, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.
- Shelley, D., 1993, *Igneous and metamorphic rocks under the microscope*. Chapman & Hall Publ., 445pp.
- Siddiq, A.B., 2016. Anatolian farmers in Europe: Migrations and cultural transformation in Early Neolithic period. 1. International Symposium on Migration&Culture. 01-03 December 2016. Amasya / Turkey
- Sohn, H.Y., 2014. Chapter 2.1 - Copper Production, *Treatise on Process Metallurgy Volume 3: Industrial Processes 2014*, Pages 534-624.
- Song, K., Kim, W., Suh, C.Y., Bang, J.H., ve Ahn, J.W. 2018. Preparation of Mullite Silica Composites Using Silica-Rich Monophasic Precursor Obtained as a Byproduct of Mineral Carbonation of Blast-Furnace Slag. *Minerals*.
- Sridhar, R., Toguri, J. M., Simeonov S., 1997. Copper Losses and Thermodynamic Considerations in Copper Smelting, *Metallurgical & Material Transactions B*, 28, 191–200.
- Strahm, Ch., 1994. Die Anfänge der Metallurgie in Mitteleuropa. *Helv. Arch*, 25, 2-39.
- Straka, T. J., 2014. Historic Charcoal Production in the US and Forest Depletion: Development of Production Parameters. *Scientific Research*. Vol.3 No.2, March 2014.
- Sunal G, Natal'in B, Satır M, Toraman E (2006) Paleozoic magmatic events in the Strandja Massif, NW Turkey. *Geodin Acta* 19:283-300
- Sverjensky, D.M. (1984) Europium redox equilibrium in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 70-78.
- Taner, M.F ve Çağatay, A., 1982, Istanca Masifindeki Maden yataklarının jeolojisi ve mineralojisi : *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 26 /1, 31-40.
- Taylor S. R. and McLennan S. M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* Blackwell, Oxford. 312 pp.

- Thornton, C.P. 2014. The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau, Archaeometallurgy in Global Perspective (Book), Chapter 23
- Torres, M.M., Freestone, L.C., Hunt, A., Rehren, T. 2008. Mass-Produced Mullite Crucibles in Medieval Europe: Manufacture and Material Properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [6] 2071–2074.
- Tylecote, R. F., Lupu, A., Rothenberg, B., 1967. A Study of Early Copper Smelting and Working Sites in Israel. *J. Inst. Met.* 1967, 95, 235–243.
- Tylecote, R.F., 1976. A History of Metallurgy, The Metals Society, London.
- Tylecote, R.F., Ghaznavia, H.A., Boydel, P.J. 1977. Partitioning of Trace Elements Between the Ores, Fluxes, Slags and Metal During the Smelting of Copper. *Journall of Archaeological Science* 1977, 4, 305-333
- Tylcote, T. F., 2002. A History of Metallurgy (2nd Edition), ISBN 1-902653-79-3
- Ulusoy, E., 2012. Demirköy (Kırklareli) İntüzif Kayaçlarının Jeolojisi ve Petrolojisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstiüsü, 133 s, Ek (Yayınlanmamış), Ankara.
- Vona A, Romano C., 2013. The effects of undercooling and deformation rates on the crystallization kinetics of Stromboli and Etna basalts, *Contrib Mineral Petrol* (2013) 166:491–509.
- Von Quadt, A., Moritz, R., Peytcheva, I. & Heinrich, C.A. 2005. Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu–Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni–Banat–Timok–Srednogie belt, Bulgaria. *Ore Geology Reviews*, 27, 95–126.
- Yalçın, Ü., 2016. Anadolu Madencilik Tarihine Toplu Bir Bakış, *Yer Altı Kaynakları Dergisi*, MT Bilimsel, Yıl: 5 Sayı: 9
- Yalçın, Ü., 1998. Frühe Eisenverwendung in Anatolien. *Istanbuler Mitteilungen*, 48, 79-95.
- Yalçın, Ü., 2000a. Anfänge der metallverwendung in Anatolien. *Anatolian Metal I* (Ü. Yalçın in ed.), *Der Anschnitt*, Beiheft 13, Bochum, 17-30.
- Yazıcı, N ve Yılmaz, Z. 2012. International Iron & Steel Symposium, 02-04 April 2012, Karabük, Türkiye.
- Yazıcı, N., 2016. “Trakya’da Bir Osmanlı Sanayi Tesisi: Kırklareli Demirköy’deki Fatih Dökümhanesi Kazıları”, *Journal of Archaeology & Art/ Arkeoloji ve Sanat*, Sayı: 152, Mayıs-Ağustos 2016, s. 173-188.
- Yazıcı, N., 2012. "Demirköy Fatih Dökümhanesi Kazısı 2010 Yılı Çalışmaları", 33. Kazı Sonuçları Toplantısı, Cilt: 4, Ankara, s. 331-350.

- Yazıcı, N., 2012. "Demirköy Fatih Dökümhanesi Kazısı 2011 Yılı Çalışmaları", 34. Kazı Sonuçları Toplantısı, 3. Cilt, Ankara, s. 369-382.
- Yazıcı, N., Ermiş, M., Tuncer, A., 2013. "Demirköy Fatih Dökümhanesi Kazısı 2012 Yılı Çalışmaları", 35. Kazı Sonuçları Toplantısı, Cilt: 3, Ankara, s. 216-232.
- Yazıcı, N., Ermiş, M., Tuncer, A., 2014. "Demirköy Fatih Dökümhanesi Kazısı 2013 Yılı Çalışmaları", 36. Kazı Sonuçları Toplantısı, Cilt: 3, Ankara, s. 541-560.
- Yazıcı, N., 2016. Trakya'da Bir Osmanlı Sanayi Tesisi: Kırklareli Demirköy'deki Fatih Dökümhanesi Kazıları, Arkeoloji ve Sanat | 152: Mayıs-Ağustos.
- Yıldırım, M., 2015. Osmanlı Demir Çelik Sanayii'nde Atölyeden Fabrikaya Geçiş (1830-1870). T. C. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Yılmaz Şahin, S., Aysal, N., Güngör, Y., Peytcheva, I., Neubauer, F., 2013. Geochemistry and U-Pb zircon geochronology of metagranites in Istranca (Strandja) Zone, NW Pontides, Turkey: implications for the geodynamic evolution of Cadomian orogeny. *Gondwana Res.* 26 (2), 755–771.
- Yılmaz Şahin, S., Aysal, N., Güngör, Y. & Peytcheva, I. 2015. Geochemical, geochronological and isotopic data from Permo-Triassic plutons in Western Pontides, NW Turkey. *Goldschmidt Abstracts*, 2015, 3527.
- Yigit, O., 2009. Mineral deposits of Turkey in relation to Tethyan Metallogeny: implications for future mineral exploration. *Econ. Geol.* 104, 19–51.
- Yazıcı, N., Kırklareli - Demirköy'deki Fatih Demir Dökümhanesi, Türk mühendis ve mimar odaları birliği, Metalurji mühendisleri odası.
- Wagner, G.A., Öztunalı, Ö., 2000. Anatolian Metal I. Prehistoric Copper Sources in Turkey. Bochum, 2000.
- Wang, Q., Guo, X., Tian, Q., Chen, M., Zhao, B., 2017. Reaction Mechanism and Distribution Behavior of Arsenic in the Bottom Blown Copper Smelting Process. *Metals*, MDPI.
- William D., ve Callister, Jr. 2001. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Fifth Edition. ISBN 0-471-39551-X
- Welsch, B., Faure, F., Famin, V., Baronnet, A ve Bachellery, P., 2013. Dendritic Crystallization: A Single Process for all the Textures of Olivine in Basalts. *Journal of Petrology*.
- [https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_\(Keller\)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.2%3A_Pyrometallurgy](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_(Keller)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.2%3A_Pyrometallurgy) – 06.10.2019
- [https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_\(Keller\)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.2%3A_Pyrometallurgy](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_(Keller)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.2%3A_Pyrometallurgy) – 06.10.2019

Ancient Greece. https://en.wikipedia.org/wiki/Ancient_Greece (accessed July 3, 2015).

<https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=KIRKLARELI>



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yiğit KURT
Doğum Yeri	Gaziosmanpaşa
Doğum Tarihi	28.02.1984
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	+90 507 356 54 20
E-Posta Adresi	yigitkurt34@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Cumhuriyet Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Jeoloji Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	28.07.2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fenbilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Jeoloji Mühendisliği Programı
Mezuniyet Yılı	22.05.2014

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Jeoloji Mühendisliği Programı
Mezuniyet Yılı	20.02.2020

Makale ve Bildiriler	
Kurt, Y., Akgündüz, S., 2018. Dereköy Plütonu ile ilişkili Skarn Oluşumları, KB Türkiye. Uluslararası Katılımlı Kapadokya Yerbilimleri Sempozyumu. 24-26 Ekim 2018. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi	