

## **EDXRF Spektrometresi Kullanılarak Pileki Mağarası'ndan Çıkarılan Pileki Taşı ve Toprak Örneklerinde İz Elementlerinin Belirlenmesi<sup>†</sup>**

Serdar DİZMAN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Rize, Türkiye

**Geliş Tarihi:** 07.08.2017

**Kabul Tarihi:** 03.10.2017

**Sorumlu Yazar:** serdar.dizman@erdogan.edu.tr

### **Özet**

Bu çalışmada, Rize ilinde bulunan Pileki Mağarası'ndan çıkarılan Pileki Taşı ve toprak örneklerinde iz element (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb) konsantrasyonları Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) spektrometresi ile belirlendi. Alınan örneklerde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla toprak örnekleri için  $49.63 \pm 4.13$ ,  $1255.26 \pm 14.73$ ,  $88534.43 \pm 646.01$ ,  $26.19 \pm 1.94$ ,  $248.02 \pm 3.34$ ,  $85.06 \pm 1.55$  ve  $33.98 \pm 0.89$  mg/kg, pileki taşı örnekleri için  $28.06 \pm 2.13$ ,  $803.89 \pm 10.28$ ,  $59555.64 \pm 534.40$ ,  $23.56 \pm 1.51$ ,  $150.27 \pm 2.88$ ,  $58.95 \pm 1.01$  ve  $32.10 \pm 1.20$  mg/kg olarak bulundu. Toprak örnekleri için elde edilen konsantrasyonlar Mn ve Cu konsantrasyonları hariç dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisinde bulunmuştur. Ayrıca, çalışılan örnekler için elde edilen konsantrasyon değerleri, dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** EDXRF, Pileki Mağarası, Pileki Taşı, Toprak, İz elementleri, Rize

## **Determination of Trace Elements in Pileki Stone and Soil Samples Obtained from Pileki Cave by Using EDXRF Spectrometer**

### **Abstract**

In this study, concentrations of trace elements (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb) were determined in Pileki Stone and soil samples obtained from Pileki Cave in Rize by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry. The mean concentrations of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb elements in soil samples were  $49.63 \pm 4.13$ ,  $1255.26 \pm 14.73$ ,  $88534.43 \pm 646.01$ ,  $26.19 \pm 1.94$ ,  $248.02 \pm 3.34$ ,  $85.06 \pm 1.55$  and  $33.98 \pm 0.89$  mg/kg, respectively and they were found to be  $28.06 \pm 2.13$ ,  $803.89 \pm 10.28$ ,  $59555.64 \pm 534.40$ ,  $23.56 \pm 1.51$ ,  $150.27 \pm 2.88$ ,  $58.95 \pm 1.01$  and  $32.10 \pm 1.20$  mg/kg for pileki stone samples. Concentrations obtained for soil samples were found to be within the limit values observed in world soils except Mn and Cu concentrations. In addition, the concentration values obtained for the studied samples were compared to the studies conducted in different regions of the world.

**Keywords:** EDXRF, Pileki Cave, Pileki Stone, Soil, Trace elements, Rize

<sup>†</sup> Bu çalışmanın bir bölümü 29. Uluslararası Fizik Kongresi'nde özet bildiri olarak sunulmuştur.

## 1. Giriş

Karadeniz yöresi mutfak kültüründe, küle gömerek ekmeği pişirme geleneği çok eskilere dayanmaktadır. Bu mutfak kültüründe ekmeğin ateşin yakıldığı yerde, pileki adı verilen ve doğal taştan yapılan bu kaplar içerisinde gömme usulü ile pişirilirler. Pileki, işlenebilen, ısıyı ileten, ısınınca çatlamayan, homojen dokulu, su ve havayla temasta bozulmayan kayalardan elde edilmektedir (Uzun ve Uzun, 2001; Demir, 2012; Önal, 2013; Kazancı ve Gürbüz, 2014). Kalın tabakalı, homojen elemanlı, kırılmayan ve küresel ayrışma özelliğine sahip kayalar tercih edilen düzeylerdir. Tandır gibi işlev görebilen ve ekmeği pişirmede kullanılan pilekiler, 1970'lere kadar Karadeniz Bölgesi'nin kırsal kesimlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Şekil 1'de pileki ile pişirilen bir mısır ekmeği görülmektedir. Eskiden ekmeği pişirmede vazgeçilmez araç pilekilermiş. Bugün bile Rize ilinin bazı yerlerinde pileki ile ekmeği pişirilmektedir. Pilekiler Rize'nin İyidere ilçesinde bulunan Pileki mağarasından çıkarılmaktadır. Pileki mağarası, Karadeniz yöresi eski mutfak kültürünün izlerini taşımasının yanında doğal güzelliği ile de korunması gereken jeolojik miras niteliğindedir (Şaroğlu ve ark., 2010). Pileki Mağarası müzeye dönüştürülerek turizme kazandırılmıştır.



**Şekil 1.** Pileki ile pişirilmiş mısır ekmeği

İnsanlar tarafından kullanılan taşlar ve topraklardaki metal içeriklerinin araştırılması ve bunlara maruz kalma ile oluşabilecek riskler, çevresel yönetim süreçlerinde ve insan sağlığının genel olarak korunmasında oldukça önemlidir (Biasioli ve ark., 2007; De Miguel ve ark., 2007; Mielke ve ark., 2010). Çinko, krom, bakır, kobalt ve demir gibi iz elementleri hem bitkiler hem de insanlar için faydalıdır ancak her bir element belirli eşik değerlerinden daha fazla konsantrasyonlarda alınırsa toksik etkiler gösterebilir (Diaz Rizo ve ark., 2011). Özellikle çocuklarda merkezi sinir sistemini etkileyen ve başka hastalıkların ortaya çıkmasında rol oynayan kurşun, kadmiyum, civa ve benzeri ağır toksik elementler, ciddi bir çevresel sağlık problemi olmaya devam etmektedirler (Brewster ve Perazella, 2004; Navas-Acien ve ark., 2007).

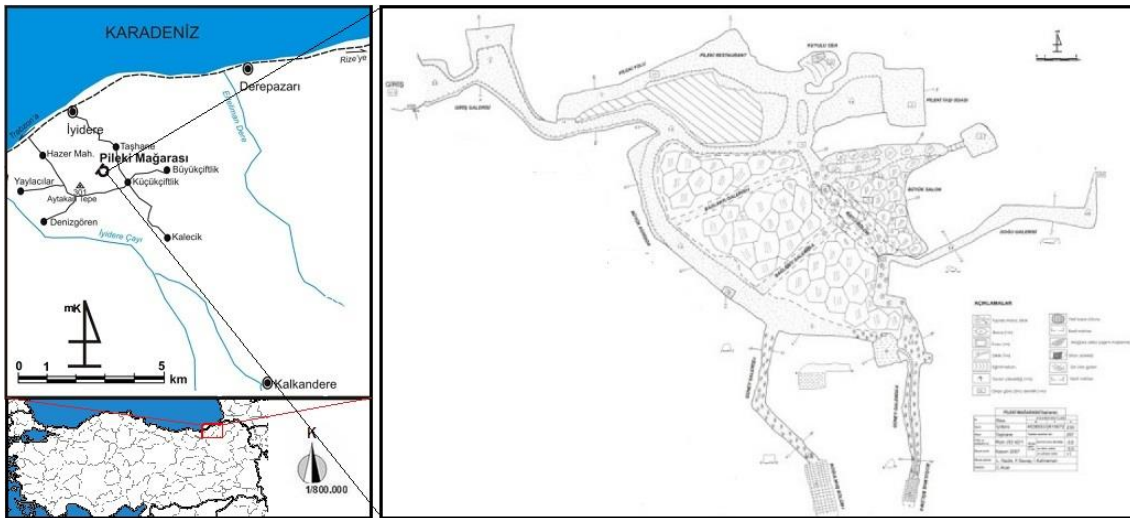
Toprak ve özellikle insanlar tarafından kullanılan pileki gibi taşların metal içeriklerinin değerlendirilmesi, insan sağlığının genel olarak korunması ve çevresel olarak izlenmesi için önemlidir. Topraklardaki metal konsantrasyonları, hem doğal süreçlerle hem de insan kaynaklı olarak üretildiklerinden dolayı oldukça değişkendir.

Bu çalışmanın amacı, Pileki Mağarası'ndan çıkarılan pileki taşı ve toprak örneklerini metal kirliliği ve çevresel kalite açısından değerlendirmek ve bulunan sonuçları literatürdeki diğer verilerle karşılaştırmaktır. Bu çalışmanın sonuçları, Pileki Mağarası'nın çevresel olarak kirlenmesi üzerine başlangıç referans veriler olarak kullanılabilir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Çalışma Bölgesi

Pileki mağarası, Rize il merkezinden 24 km uzaklıkta olup İyidere ilçesinin sınırları içerisinde yer almaktadır (Şekil 2). Pileki mağarası, 40° 59' 23.6" Kuzey ile 40° 22' 29.9" Doğu koordinatlarında bulunmakta olup rakımı 230 metredir (Şaroğlu ve ark., 2010; Nazik ve ark., 2008). 2013 yılında turizme açılan mağarayı yılda yaklaşık 2000 kişi ziyaret etmektedir (URL-1). Mağaranın uzunluğu yaklaşık 1500 metredir.



Şekil 2. Pileki mağarasının konumu ve krokisi

### 2.2. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması

Pileki taşı ve toprak örnekleri, mağara dışından gelmesi muhtemel kontaminasyonları engellemek için mağara girişinden yaklaşık 20 m sonra alınmıştır. Mağaranın 20 metresinden itibaren

30'ar metre arayla (20, 50, 80, 110, 140 ve 170. metrelerde) 6 adet toprak, 6 adet te pileki taşı numunesi alınmıştır. Toprak örnekleri, herhangi bir yüzey kirliliğini elimine etmek için 5 cm derinden alınmıştır. Yaklaşık 2 kg arasında alınan numuneler, etiketlenmiş temiz naylon poşetlere konularak laboratuvara ulaştırılmıştır. Pileki taşı ve toprak örnekleri, etüvde 105<sup>0</sup>C'de 24 saat boyunca kurutuldu (Dizman, 2016). Kurutulan toprak numuneleri direkt olarak, pileki taşı numuneleri ise halkalı öğütücüde (Zhonghe, ZHM-1T) öğütüldükten sonra parçacık boyutu etkisini azaltmak için 400 (37 µm) meshlik elekten geçirildi. Daha sonra örnekler ilk olarak agatta 1:4 oranında borik asitle (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) homojen bir karışım oluncaya kadar karıştırıldı (borik asit, örnek tozlarının birbirlerine daha iyi yapışmasını, küçük fiziksel darbeler karşısında kırılmamasını ve yüzeyin çiziklere karşı mukavemetini artırmayı sağlar) ve ardından EDXRF spektrometresinde (Epsilon 5, Panalytical) analiz edilebilmesi için hidrolik press makinesinde 20 s boyunca 7 tonluk basınç uygulanarak 40 mm çapında pellet haline getirildi ( Ravisankar ve ark., 2011; Görür ve ark., 2012).

### 2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) Spektrometresi Tekniği

Bir X-Işınları Floresan Spektrometresinde, X-ışınları kaynağından çıkan fotonlar, kimyasal analizi yapılacak olan örnek üzerine gönderilir. Örneğin atomları ile etkileşen fotonlar, yeterli kinetik enerjiye sahip olmaları halinde, atomun iç kabuğundan bir elektronu yerinden çıkartıp, atomu temel durumdan yüksek enerji seviyesine getirir. Üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurması ile enerji açığa çıkar ve atom tekrar temel haline döner. Açığa çıkan enerji karakteristik floresan ışınıdır. Karakteristik ışınların dalga boyları sabittir ve elemente özgü olup bu durum örneğin kimyasal analizinin yapılmasına olanak tanır.

Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans spektroskopisi (EDXRF) katı, sıvı, toz ve ince film gibi çeşitli malzemelerin elementsel bileşiminin belirlenmesi için kullanılan en basit, doğru ve ekonomik analitik yöntemlerden biridir. Bu teknik çok sayıda örnek tipleri için uygundur. Bu yöntemle uygun standart maddeler kullanılarak nicel analiz ppm düzeylerinden % (yüzde) seviyesine kadar gerçekleştirilebilir. EDXRF spektrometresi ile Sodyum'dan (Na) Uranyum'a (U) kadar tüm elementlerin nitel ve nicel tayinleri yapılabilmektedir. XRF tekniğinin günümüzde yaygın olarak kullanılmasının sebeplerinden biri numuneye zarar vermeden tahribatsız olarak ölçüm yapılabilmesidir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir (Demirci ve ark., 1992). XRF tekniği atık mineraller, suyun çevresel analizi, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastiği kapsayan geniş bir uygulama alanını kapsar. XRF ayrıca eczacılık ve araştırmalar için de çok kullanışlı bir analiz yöntemidir (Brouwer, 2003).

### 3. Bulgular ve Tartışma

Pileki mağarasından alınan toprak örneklerinde bazı iz elementleri (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb) için bulunan konsantrasyon sonuçları Tablo 1’de verilmektedir. Toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 37.83 - 73.06, 1187.37 – 1454.07, 83564.15 – 91324.94, 23.95 – 27.65, 221.14 – 351.83, 74.02 – 116.64 ve 26.66 – 49.60 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama değerleri  $49.63 \pm 4.13$ ,  $1255.26 \pm 14.73$ ,  $88534.43 \pm 646.01$ ,  $26.19 \pm 1.94$ ,  $248.02 \pm 3.34$ ,  $85.06 \pm 1.55$  ve  $33.98 \pm 0.89$  mg/kg olarak bulunmuştur. Aubert ve Pinta (1980) ile Fiedler ve Rösler (1988) tarafından dünya topraklarının metal konsantrasyonları Cr için 5-100, Mn için 500-1000, Fe için 200-100000, Ni için 40, Cu için 20, Zn için 10-300 ve Pb için 0.1-150 mg/kg olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada, Mn ve Cu konsantrasyonları hariç diğer element konsantrasyonları dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisindedir. Metalce zengin topraklarda Mn konsantrasyonlarının 10000 mg/kg, Cu konsantrasyonlarının ise >2000 mg/kg olduğu belirtilmektedir (Aubert ve Pinta, 1980; Fiedler ve Rösler, 1988). Bu çalışmadaki topraklarda bulunan Mn ve Cu konsantrasyonları metalce zengin topraklardaki konsantrasyonlar düzeyindedir.

**Tablo 1.** Pileki mağarası toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri (mg/kg)

Numune Kodu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
MTN-1	43.47 ± 2.95	1454.07 ± 19.50	90480.76 ± 517.58	26.70 ± 1.82	351.83 ± 5.64	116.64 ± 1.44	49.60 ± 0.97
MTN-2	41.86 ± 6.92	1209.93 ± 9.45	88534.18 ± 741.50	23.95 ± 2.95	321.61 ± 4.09	85.52 ± 1.48	30.71 ± 0.52
MTN-3	37.83 ± 5.16	1187.37 ± 7.13	83564.15 ± 619.32	25.62 ± 1.53	222.34 ± 4.29	74.02 ± 1.41	36.74 ± 0.55
MTN-4	40.09 ± 4.64	1251.66 ± 6.38	88092.56 ± 834.00	26.18 ± 1.89	221.14 ± 1.22	83.96 ± 1.84	32.18 ± 1.85
MTN-5	73.06 ± 2.90	1226.35 ± 23.10	91324.94 ± 387.08	27.04 ± 1.21	230.43 ± 2.61	75.51 ± 1.41	27.95 ± 0.87
MTN-6	61.48 ± 2.22	1202.16 ± 22.82	89209.99 ± 776.59	27.65 ± 2.21	230.77 ± 2.18	74.69 ± 1.75	26.66 ± 0.56
Dünya Toprakları	5-100	500-1000	200-100000	40	20	10-300	0.1-150

MTN: Mağara Toprağı Numunesi

Pileki mağarasından alınan pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri Tablo 2’de verilmektedir. Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 19.72 - 35.69, 673.86 – 917.49, 47203.16 – 71056.93, 18.46 – 30.78, 117.05 – 179.75, 53.99 – 65.09 ve 18.75 – 49.84 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama değerleri  $28.06 \pm 2.13$ ,  $803.89 \pm 10.28$ ,  $59555.64 \pm 534.40$ ,  $23.56 \pm 1.51$ ,  $150.27 \pm 2.88$ ,  $58.95 \pm 1.01$  ve  $32.10 \pm 1.20$  mg/kg olarak bulunmuştur.

**Tablo 2.** Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri (mg/kg)

Numune Kodu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
PTN-1	30.07 ± 3.94	846.71 ± 13.21	63264.41 ± 1141.56	30.78 ± 0.30	157.88 ± 2.21	57.31 ± 0.63	20.28 ± 1.58
PTN-2	31.50 ± 3.34	673.86 ± 9.31	47203.16 ± 237.86	20.63 ± 1.08	117.05 ± 1.99	61.08 ± 1.33	18.75 ± 0.43
PTN-3	20.68 ± 1.51	734.68 ± 11.01	53324.38 ± 293.41	18.46 ± 2.42	174.68 ± 3.56	53.99 ± 0.91	49.84 ± 2.56
PTN-4	30.68 ± 1.15	834.54 ± 4.47	63082.19 ± 347.31	24.09 ± 0.85	123.53 ± 2.63	60.10 ± 0.81	43.48 ± 0.73
PTN-5	19.72 ± 1.77	816.09 ± 10.01	59402.79 ± 383.21	21.27 ± 1.48	148.74 ± 1.53	56.15 ± 1.19	28.66 ± 0.43
PTN-6	35.69 ± 1.06	917.49 ± 13.71	71056.93 ± 803.04	26.13 ± 2.94	179.75 ± 5.33	65.09 ± 1.18	31.57 ± 1.46

PTN: Pileki Taşı Numunesi

Pileki mağarasından alınan toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyon değerleri ile literatürdeki başka çalışmalarda rapor edilen değerler Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Literatürde toprak örnekleri için rapor edilen metal konsantrasyonları (mg/kg)

Ülke	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referans
Rize, Türkiye	50	248	88534	1255	26	34	85	Bu çalışma
Havana, Küba	-	101	-	-	66	101	240	Diaz Rizo ve ark., 2011
Missouri, USA	-	18	-	-	16	49	95	Ikem ve ark., 2008
Torino, İtalya	-	90	-	-	185	169	182	Biasioli ve ark., 2007
Ankara, Türkiye	-	250	-	-	78	158	200	Yay ve ark., 2008
Hindistan	79	148	194000	3050	145	43	129	Pendias ve ark., 2001
Tokat, Türkiye	32	38	10344	320	54	45	60	Tüzen, 2003
Ürdün	84	-	-	-	-	62	147	Banat ve ark., 2005
Van, Türkiye	-	20	-	171	22	80	12	Türkdoğan ve ark., 2002

Bu çalışmada toprak örnekleri için bulunan Cr değeri Pendias ve arkadaşları ile Banat ve arkadaşlarının buldukları değerlerden, Cu değeri Yay ve arkadaşlarının buldukları değerden, Fe ve Mn değerleri Pendias ve arkadaşlarının buldukları değerden, Ni değeri Diaz Rizo ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Yay ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Zn değeri ise Diaz Rizo ve arkadaşları, Ikem ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Yay ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları ile Banat ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden düşük bulunmuştur. Yine bu çalışmada bulunan Cr değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Cu değeri Diaz Rizo ve arkadaşları, Ikem ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları, Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Fe değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Mn değeri

Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Ni değeri Ikem ve arkadaşları ile Türkdoğan ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Zn değeri ise Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada, Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyon değerleri ile literatürdeki başka çalışmalarda rapor edilen değerler Tablo 4'te verilmiştir.

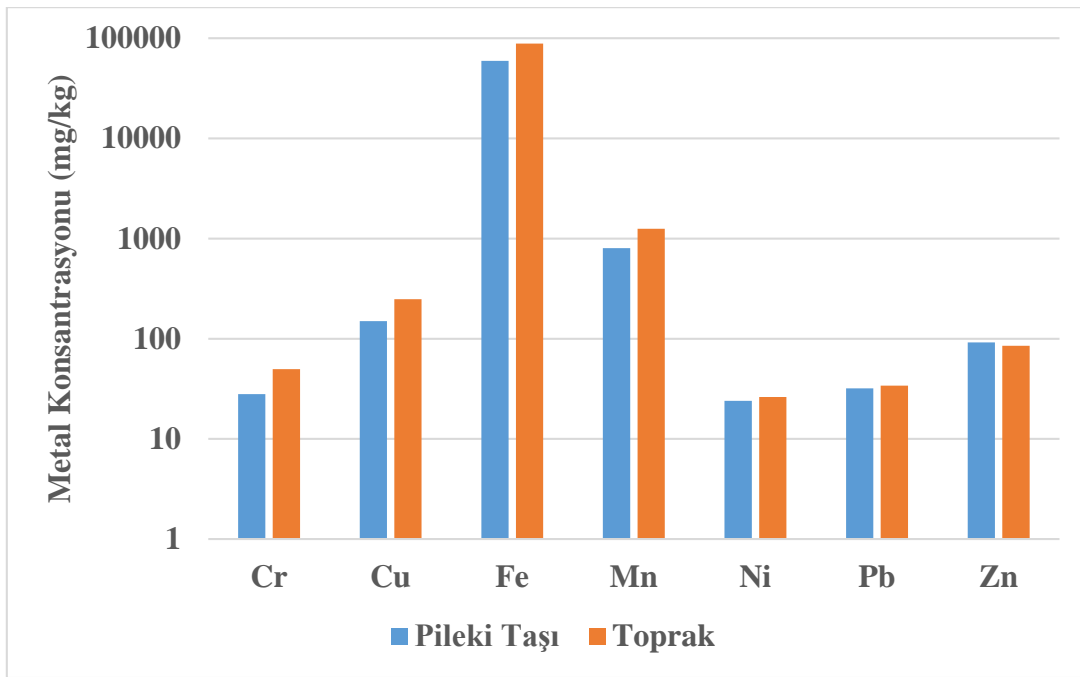
**Tablo 4.** Türkiye ve farklı ülkelerde bazı taş örnekleri için rapor edilen metal konsantrasyonları (mg/kg)

Ülke	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referans
Rize, Türkiye	28	150	59556	804	24	32	92	Bu çalışma
Peru	185	22	-	-	30	6	153	Bech ve ark., 2010
Pakistan	40	9	-	221	25	67	10	Javied ve ark., 2009
Bulgaristan	30	29	-	467	22	24	60	Christova ve ark., 2007
Japonya	150	300	-	-	47	20	300	Ishikawa ve ark., 1971
Çin	30	10	-	-	3	9	138	Liang ve ark., 2000
Mardin, Türkiye	-	62	152	183	5	6	15	Aydın ve ark., 2010
Brezilya	70	96	-	-	117	44	326	Conceição ve ark., 2006

Bu çalışmada pileki taşı örnekleri için bulunan Cr değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Cu değeri Ishikawa arkadaşlarının buldukları değerden, Ni değeri Bech ve arkadaşları, Javied ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Javied ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden ve Zn değeri ise Bech ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden düşük bulunmuştur. Yine yapılan bu çalışma ile bulunan Cu değeri Bech ve arkadaşları, Javied ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları, Aydın ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Fe değeri Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerden, Fe değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Mn değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Ni değeri Christova ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Bech ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Zn değeri ise Javied ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden yüksek bulunmuştur.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Pileki mağarasından alınan örneklerde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyonlar sırasıyla toprak örnekleri için  $49.63 \pm 4.13$ ,  $1255.26 \pm 14.73$ ,  $88534.43 \pm 646.01$ ,  $26.19 \pm 1.94$ ,  $248.02 \pm 3.34$ ,  $85.06 \pm 1.55$  ve  $33.98 \pm 0.89$  mg/kg, pileki taşı örnekleri için ise  $28.06 \pm 2.13$ ,  $803.89 \pm 10.28$ ,  $59555.64 \pm 534.40$ ,  $23.56 \pm 1.51$ ,  $150.27 \pm 2.88$ ,  $58.95 \pm 1.01$  ve  $32.10 \pm 1.20$  mg/kg olarak bulunmuştur. Pileki taşı ve toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyonlar Şekil 3’te gösterilmektedir.



Şekil 3. Pileki taşı ve toprak örneklerinde metal konsantrasyonları

Toprak örneklerinde, Mn ve Cu konsantrasyonları hariç diğer element konsantrasyonları dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisinde bulunmuştur. Toprak örneklerinde bulunan Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları Zn hariç Pileki taşında bulunan konsantrasyonlardan daha yüksektir. Ayrıca, bu çalışma ile bulunan Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin ortalama konsantrasyon değerleri, farklı ülkelerde yapılmış çalışmalardaki literatür değerleriyle kıyaslanmıştır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hazırlanan ve Resmi Gazete’de yayınlanan “Toprak Kirliliği Yönetmeliği”nde toprakta müsaade edilen ağır metal sınır değerleri kurşun için 300 mg/kg, krom için 100 mg/kg, bakır için 140 mg/kg, nikel için 75 mg/kg ve çinko için 300 mg/kg olarak verilmiştir (TKY, 2005). Bu çalışma ile Pileki mağarası toprağında belirlenen ağır metal değerleri belirtilen sınır değerlerden düşük bulunmuştur. Dolayısıyla, mağara toprağının ağır metal yönünden



kirlenmediği söylenebilir. Bunun yanında, elde edilen deneysel veriler ile pileki taşından yapılmış kapları kullanan insanlar için ağır metallerin herhangi bir risk oluşturmayacağı da söylenebilir.

## Kaynaklar

- Aubert, H. and Pinta, M., (1980). Trace Elements in Soils. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Aydin, I., Aydin, F., Saydut, A., Bakirdere, E. G., and Hamamci, C., (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96, 247–251.
- Banat, K.M., Howari, F.M., and Al-Hamada, A.A., (2005). Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks. *Environmental Research*, 97, 258–273.
- Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sánchez, P., Bech, J., and Lansac, A., (2010). Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 136–144.
- Biasioli, M., Grcman, H., Kralj, T., Madrid, F., Diaz-Barrientos, E., and Ajmone-Marsan, F., (2007). Potentially toxic elements contamination in urban soils: a comparison of three European cities. *J Environ Qual*, 36, 70–79.
- Brewster, UC. and Perazella, MA., (2004). A review of chronic lead intoxication: an unrecognized cause of chronic kidney disease. *Am J Med Sci*, 327(6), 341–347.
- Brouwer, P., (2003). *Theory of XRF*, Netherlands: Panalytical B.V.
- Christova, J., Christov, D., and Kuikin, S., (2007). Background contents of some minor and trace elements in the rocks on Bulgarian territory. *Geologica Balcanica*, 36(1-2), 65-76.
- Conceicao, F.T. and Daniel Marcos Bonotto, D.M., (2006). Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environmental Pollution*, 139, 232-243.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., and Charlesworth, S., (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66, 505–513.
- Demir, N., (2012). [www.necatidemir.net/images/demir/bkosem/bileki\\_pileki.pdf](http://www.necatidemir.net/images/demir/bkosem/bileki_pileki.pdf).
- Demirci, Ş. ve Yalçınkaya, I., (1992). Karain Mağarasından elde edilen bazı toprak ve sediment örneklerinin analizi. Arkeometri sonuçları toplantısı VIII. (291-294), Ankara.
- Diaz Rizo, O., Echeverria Castillo, F., Arado Lopez, J.O., and Hernandez Merlo, M., (2011). Assessment of Heavy Metal Pollution in Urban Soils of Havana City, Cuba. *Bull Environ Contam Toxicol*, 87, 414–419.
- Dizman, S., (2016). Natural Radioactivity Levels in Pileki Stone and Soil Samples Taken From Pileki Cave in Rize Province. *Adıyaman University Journal of Science*, 6 (2), 217-232.
- Fiedler, H.J. and Rösler, H.J., (1988). *Spurenelemente in der Umwelt*. Stuttgart: Verlag Ferdinand Enke.
- Ikem, A., Campbell, M., Nyirakahibi, I., and Garth, J., (2008). Baseline concentrations of trace elements in residential soils from Southeastern Missouri. *Environ Monit Assess*, 140, 69–81.
- Ishikawa, H., Berman, S., and Yagi, K., (1971). Geochemical study of trace elements in the alkalic rocks of Nemuro Peninsula, Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal*, 5, 187- 206.
- Javied, S., Mehmood, T., Chaudhry, M.M., Tufail, M., and Irfan, N., (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal* 91, 94–99.
- Kazancı, A. ve Gürbüz, A., (2014). Jeolojik miras nitelikli Türkiye doğal taşları, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 57(1), 19-44.
- Korkmaz Görür, F., Keser, R., Akçay, N., S. Dizman, S., (2012). Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. *Chemosphere*, 87, 356–361.
- Mielke, H.W., Laidlaw, M.A.S., and Gonzales, C., (2010). Lead (Pb) legacy from vehicle traffic in eight California urbanized areas: continuing influence of lead dust on children's health. *Sci Total Environ*, 408, 3965–3975.
- Navas-Acien, A., Guallar, E., Silbergeld, E.K., and Rothenberg, S.J., (2007). Lead exposure and cardiovascular disease a systematic review. *Environ Health Perspect*, 115(3), 472–482.

- Nazik, L., Savaş, F., Kahraman, İ., ve Acar, C., (2008). Pikeli mağarası (Taşhane) İyidere-Rize araştırma raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Raporları, 11012.
- Önal, Ü., (2013). Ekmeğimizi pişirdiğimiz bir araç; pileki. *Bizim Ahıska*, Kış 2013, 47-48.
- Pendias, K. and Pendias, H., (2001). *Trace elements in soils and plants*. Newyork: CRC Press.
- Qi Liang, Hu Jing and D. Conrad Gregoire. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 51 (2000) 507–513
- Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Kiruba, S., Raghu, Y., Prasad, M.V.R., Satpathy, K. and Maheswaran, C., (2011). Energy dispersive X-Ray fluorescence (EDXRF) analysis of ancient potteries of Tamil Nadu. *Arch Appl Sci Res*, 3, 289–295.
- Şaroğlu, F., Güner, Y., Nazik, L., ve Aksoy, B., (2010). Pileki mağarası ve jeokültürel değeri, 1. Uluslararası Jeolojik Sempozyumu ve Güneydoğu Avrupa Ülkeleri Pro GEO Toplantısı (34-35), Elazığ.
- TKY, 2005. Toprak Kirliliği Yönetmeliği, 25831 sayılı Resmi Gazete.
- Turkdogan, M.K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, İ., ve Uygan, İ., (2002). Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13,175-179.
- Tuzen, M., (2003). Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 74, 289–297.
- URL-1: <https://www.haberler.com/pileki-magarasi-ziyaretlerini-bekliyor-5981412-haberi>, (Erişim Tarihi: 12 Mayıs 2017).
- Uzun, A. ve Uzun, S., (2001). Taşhaneden aşhaneye taş pilekiler. *Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 2, 149-168.
- Yay, O.D., Alagha, O., and Tuncel, G., (2008). Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Environ Manag*, 86, 581–594.