

Sedimentološke karakteristike i antropogeno opterećenje površinskih sedimenata Plominskog zaljeva, Istra

Đukan, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:926186>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Luka Đukan

SEDIMENTOLOŠKE KARAKTERISTIKE I ANTROPOGENO
OPTEREĆENJE POVRŠINSKIH SEDIMENATA PLOMINSKOG
ZALJEVA, ISTRA

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, LUKA ĐUKAN, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi

ŽUPANIĆI 2H, 10 000 ZAGREB, OIB 33646545791,

JMBAG 0195026359, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom

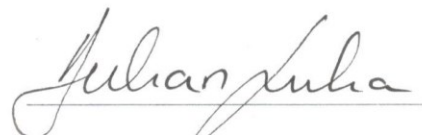
odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom:

SEDIMENTOLOŠKE KARAKTERISTIKE I ANтропоGENO
OPTEREĆENJE POUVRŠINSKIH SEDIMENTATA

PLOMINSKOG ZAJEVA, ISTRA, isključivo moje autorsko djelo, koje je u

potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 03.01.2022.



Potpis

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Luka Đukan

**SEDIMENTOLOŠKE KARAKTERISTIKE I
ANTROPOGENO OPTEREĆENJE
POVRŠINSKIH SEDIMENATA PLOMINSKOG
ZALJEVA, ISTRA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar geologije

Mentori:
doc. dr. sc. Hana Fajković
doc. dr.sc. Željka Fiket

Zagreb, 2022.

ZAHVALE

...Zahvaljujem svojoj mentorici **doc. dr. sc. Hani Fajković** na brojnim korisnim savjetima, uloženom trudu, pruženoj pomoći i strpljenju tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem joj i na sveukupno prenesenom znanju tijekom studija kroz vrlo ugodna, detaljna, moderna i nadasve zanimljiva predavanja.

...Zahvaljujem **dr. sc. Igoru Felji**, nesuđenom mentoru, na pruženom znanju i pomoći prilikom prikupljanja uzoraka na terenu te pomoći prilikom obavljanja laboratorijskih analiza. Hvala Vam na mnogim korisnim razgovorima i angažiranosti iz kojih je ovaj rad proizašao. Također bih zahvalio svojoj drugoj mentorici **doc. dr. sc. Željki Fiket**, na velikoj profesionalnosti i pomoći koju je pružila kada je bilo potrebno.

...Zahvaljujem **dipl. ing. Štefci Kampić** na uvijek dostupnoj pomoći pri laboratorijskim analizama praćenih ugodnom radnom atmosferom. Zahvaljujem **dipl. iur. Mariji Cindro** na velikom razumijevanju prilikom svih studentskih pitanja i problema.

...Zahvaljujem svim kolegama i kolegicama, posebno **Ani, Vanji, Lauri, Ivanu i Karlu** te mnogim drugima profesorima i suradnicima. Hvala Vam na potpori, raspravama i svemu što je upotpunilo moje studentsko putovanje, iako ono nekada nije bilo lako.

...No najveću zahvalnost dugujem svojoj dragoj obitelji, posebice **supruzi Mateji, i kćerima Lei i Lori**, bez kojih sve ovo što sam dosada postigao ne bi bilo moguće. Hvala mojim roditeljima **Saši i Heleni, sestrama Anji i Tini** te cijeloj obitelji na bezuvjetnoj potpori, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja.

...Od srca Vam hvala na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija, a ovaj diplomski rad poklanjam Vama kao znak zahvalnosti za godine i godine i godine i godine (...) čekanja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

SEDIMENTOLOŠKE KARAKTERISTIKE I ANTROPOGENO OPTEREĆENJE POVRŠINSKIH SEDIMENATA PLOMINSKOG ZALJEVA, ISTRA

Luka Đukan

Rad je izrađen u: Geološko-paleontološkom zavodu, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a te u
Mineraloško-petrografskom zavodu, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a u
sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša

Sažetak:

Analizirani su površinski sedimenti morskog dna Plominskog zaljeva, Istra. Uzorkovano je 7 lokacija po pravcu duž zaljeva, od najdubljeg prema najplićem djelu. Područje je odabrano radi obližnjeg drenažnog tunela koji aktivno sudjeluje u sedimentaciji zaljeva te zbog blizine termoelektrane Plomin. Ciljevi su: određivanje karakteristika sedimenata morskog dna i određivanje mogućeg antropogenog opterećenja tog sedimenta (prisustvo mikroplastike i ugljene prašine). Prilikom određivanja karakteristika sedimenata utvrđena je boja uzoraka, mjerena je udio karbonatne komponente te je utvrđen sastav rendgenskom difrakcijom na prahu (XRPD). Prilikom određivanja antropogenog opterećenja korištena je separacija na temelju gustoće pomoću SPT otopine, lupa te analiza infracrvenom spektroskopijom Fourierove transformacije (FTIR). Rezultati XRPD analize ukazuju na kvarc i kalcit kao glavne faze u uzorcima te sporadičnu pojavu muskovita, klorita i halita. Izdvajanjem lake frakcije u uzorcima pronađene su sintetičke niti i 5 fragmenata mikroplastike te ugljena prašina. Fragmenti su FTIR analizom identificirani kao poliviniliden-klorid i polipropilen, a sintetičke niti kao polietilen niske gustoće. Spektrogrami ugljene prašine upućuju na lignit i bituminozni ugljen. Porijeklo ugljene prašine povezano je s obližnjom TE Plomin. Rezultati ovog rada pridonijeli su boljem uvidu u karakteristike sedimenata na istraživanom lokalitetu, iako ne upućuju na značajnije antropogeno opterećenje, stalan donos novog sedimenta može utjecati na točnost antropogenog opterećenja.

Ključne riječi: Plomin, Granulometrija, XRPD, FTIR, Mikroplastika, Ugljena prašina
Rad sadrži: 70+VI stranica, 58 slika, 9 tablica, 2 dijagrama i 52 literaturnih navoda
Jezik izvornika: Hrvatski
Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb
Mentor(i): doc. dr. sc. Hana Fajković, docentica, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
doc. dr. sc. Željka Fiket, docentica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Ocjenjivači: doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb
doc. dr. sc. Željka Fiket, IRB, Zagreb
doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb
Dražen Kurtanjek, v. pred. mr. sc.
Datum završnog ispita: 09. veljače 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

SEDIMENTOLOGICAL CHARACTERISTICS AND ANTHROPOGENIC PRESSURES ON SURFACE SEDIMENTS, PLOMIN BAY, ISTRIA

Luka Đukan

Thesis completed in: Division of geology and paleontology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a and Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a where the work on the thesis was carried out in the context of the graduate study of Environmental geology

Abstract:

Surface sediments of the seabed of Plomin Bay, Istria were analyzed. 7 locations along the bay, from the deepest to the shallowest, were sampled. The area was chosen because of the nearby drainage tunnel that actively participates in the sedimentation of the bay and because of the proximity of the Plomin thermal power plant. The objectives are: to determine the characteristics of seabed sediments and to determine the possible anthropogenic load of that sediment (the presence of microplastics and coal dust was analyzed). During the determination of sediment characteristics, the color of the samples was determined, the carbonate content was measured and the composition was determined by X-ray powder diffraction (XRPD). Density-based separation using SPT solution, magnifying glass, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to determine anthropogenic load. The results of XRPD analysis indicate quartz and calcite as the main phases in the samples and the sporadic occurrence of muscovite, chlorite and halite. By isolating the light fraction in the samples, synthetic threads and 5 fragments of microplastics and coal dust were found. The fragments were identified by FTIR analysis as polyvinylidene-chloride and polypropylene, and the synthetic threads as low density polyethylene. Coal dust spectrograms indicate lignite and bituminous coal. The origin of coal dust is connected with the nearby TPP Plomin. The results of this work contributed to a better insight into the characteristics of the sediment at the investigated site, although they do not indicate a significant anthropogenic load, the constant yield of new sediment may affect the accuracy of anthropogenic load.

Keywords: Plomin, Granulometry, XRPD, FTIR, Mikroplastic, Coal dust
Thesis contains: 70+VI pages, 58 figures, 9 tables, 2 charts and 52 references
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science
Supervisor: Hana Fajković, Ph.D. Associate Professor, PMF, Zagreb
Željka Fiket, Ph. D. Head of laboratory, RBI, Zagreb
Reviewers: Hana Fajković, Ph.D. Associate Professor, PMF, Zagreb
Željka Fiket, Ph. D. Head of laboratory, RBI, Zagreb
Kristina Pikelj, Ph. D. Associate Professor, PMF, Zagreb
M. Sc. Dražen Kurtanjek, Senior Lecturer
Date of the final exam: February 09, 2022.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	3
2.1. Termoelektrana Plomin	5
2.2. Geološki pregled istraživnog područja	7
2.2.1. Geološka obilježja užeg područja istraživanja	8
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	10
4. MATERIJALI I METODE	12
4.1. Terensko istraživanje	12
4.2. Laboratorijske metode	14
4.2.1. Određivanje boje i priprema uzoraka za analizu	14
4.2.2. Granulometrijska analiza	17
4.2.2.1. Metoda mokrog sisanja	17
4.2.2.2. Sedigraf	17
4.2.3. Kalcimetrija	18
4.2.4. Rendgenska difrakcija na prahu	19
4.2.5. Separacija na temelju gustoće sa ciljem određivanja antropogenog opterećenja	21
4.2.5.1. Separacija lake frakcije na temelju gustoće	22
4.2.5.2. Lupa	27
4.2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	28
5. REZULTATI	30
5.1. Boje uzoraka	30
5.2. Rezultati granulometrijske analize	31

5.3. Rezultati određivanja udjela karbonata	34
5.4. Rezultati XRPD analize	35
5.5. Rezultati separacije na temelju gustoće s ciljem određivanja antropogenog opterećenja	38
5.6. Snimanje fragmenata lake frakcije mikrofotografijom	39
5.6.1. Fragmenti unutar uzoraka frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm	39
5.6.2. Fragmenti unutar uzoraka sirovog, tj. ostalog materijala	43
5.7. Rezultati FTIR-a	47
5.7.1. Rezultati FTIR analize uzoraka frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm	47
5.7.2. Rezultati FTIR analize uzoraka sirovog, tj. ostalog materijala	53
6. RASPRAVA	58
7. ZAKLJUČAK	63
8. LITERATURA	64
8.1. Internetski izvori	68
8.2. Internet izvori slika	69

1. UVOD

Obalna mjesta u Hrvatskoj, gušće ili rjeđe naseljena, često služe raznim gospodarskim djelatnostima, kao što su turizam, ribolov, promet, brodogradnja itd. U ovome radu, područje istraživanja je jedno obalno područje u Istri sa raznim djelatnostima te se daje odgovor na postavljeno pitanje koliki je utjecaj ljudske aktivnosti na okoliš, točnije na morski sediment.

Plominski zaljev, zaljev na istočnoj strani Istarskog poluotoka u kojem je smješteno malo mjesto Plomin Luka uz razne gore navedene djelatnosti najčešće služi kao matična luka mnogim ribarima za svakodnevna ribarenja u dubokom Kvarnerskom zaljevu. No, uz svakodnevne ribarske aktivnosti, zbog svoje praktičnosti i specifične lokacije ima još jednu važnu namjenu. Plominski zaljev poznatiji je kao mjesto jedine hrvatske termoelektrane na ugljen. Naime, tamo je 1970. (TE Plomin 1) te 2000. (TE Plomin 2) izgrađena TE Plomin koja kao pogonsko gorivo koristi ugljen. Samim time, zaljev je infrastrukturno namijenjen mnogim aktivnostima vezanim za termoelektranu. Jedna od najvećih infrastruktura, uz samo postrojenje termoelektrane, je pristanište duljine 210 m tzv. luka posebne namjene, gdje se ugljen doprema brodom odakle se prevozi pomoću cijevnog transportera do samoga postrojenja TE koje se smjestilo na samome kraju zaljeva (Internet izvor 1).

Uz zaljev je vezana još jedna velika i važna infrastruktura, no manje vidljiva i manje znana. Riječ je o oko 4550 m dugom tunelu za odvodnju vode. Drenažni tunel je izgrađen prije otprilike 90 godina u svrhu procesa melioracije obližnjeg jezersko-močvarnog područja Čepić. Svake godine nakon obilnih oborina na području općine Kršan, kada obližnja rječica Boljunčica nabuja, tunel bude skoro do vrha napunjen vodom koja zatim istječe u Plominski zaljev. Time hidrotunel drenira Čepićko polje, ali uz vode drenira i suspendirani materijal rječice Boljunčice čime aktivno sudjeluje u intenzivnoj sedimentaciji Plominskog zaljeva, tako da je do 1990.-ih u cijelosti zatrpano područje nekadašnje luke ispred naselja Plomin Luka. Zbog aktivnosti vezanih uz termoelektranu, zaljev se ponekad produbljuje te se time iskopa i izmiješa velika količina muljevutih sedimenata čime se omogućuje nesmetani rad termoelektrane. No, donos materijala postojan je i danas te iznosi više od 10 cm na godinu (OREŠČANIN i sur., 2009).

Prvi cilj ovoga rada bio je definiranje vrste sedimenata taloženog na morskome dnu te utvrđivanje njihovih karakteristika, dok je drugi cilj bio vezan uz antropogeno opterećenje tih istih sedimenata. Točnije, određena je koncentracija i vrsta plastike (tj. mikroplastike) te je sediment pregledan sadrži li čestice ugljena.

Za potrebe rada provedeno je uzorkovanje duž Plominskog zaljeva te je uzorkovano 7 uzoraka sedimenata grabilom. Na njima je obavljen niz laboratorijskih analiza sa ciljem utvrđivanja sedimentoloških i mineraloških značajki. Laboratorijska istraživanja uključivala su određivanje boje, udjela karbonatne komponente (kalcimetrija), analizu granulometrijskog sastava te mineralnog sastava rendgenskom difrakcijom na prahu (XRPD).

Kao što je navedeno, analiza sedimenata na antropogeno opterećenje bazirana je na pronalasku plastike, točnije mikroplastike i ugljene prašine. Mikroplastika predstavlja sve plastične čestice manje od 5 mm koje zbog svoje veličine predstavljaju opasan oblik zagađenja te se mogu pronaći u sedimentnim područjima sa vrlo velikom ljudskom aktivnošću. Analiza sedimenata na ugljenu prašinu vršena je prvenstveno iz razloga blizine samog postrojenja te iz činjenice da ugljen, tj. ugljena prašina predstavlja glavno gorivo TE Plomin. Analiza je uključivala metodu separacije na temelju gustoće pomoću SPT (natrijev polivolframat) otopine te je izvršena determinacija izdvojenih čestica infracrvenom spektroskopijom Fourierove transformacije (FTIR).

Rezultati ovog rada pridonijeli su boljem uvidu u karakteristike sedimenta, ali i stupnju onečišćenosti sedimenta na istraživanom lokalitetu.

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Plominski zaljev, uski zaljev na istočnoj obali Istre (Kvarner), dug je 3,4 km, širok do 0,3 km, a dubok do 51 m (Internet izvor 1). Nalazi se otprilike 1 km južno od grada Plomina te 6 km sjeveroistočno od većeg grada Labina. Pruža se u smjeru sjeveroistok-jugoistok. Njegovi vanjski dijelovi okruženi su strmim padinama (60° do 65°) dok je unutarnji dio karakteriziran blagim padom (6° do 7°) zbog konstantnog donosa sedimenta rječicom Boljunčicom iz drenažnog područja Čepić polje. Idući od obale prvih 600 metara more je duboko samo 1 m. Sljedećih 800 metara prostor se produbljuje do 20 m te se postepeno produbljuje do 51 m dubine na samome ulazu u zaljev iz Kvarnerskog zaljeva (OREŠČANIN i sur., 2009).

Rječica Boljunčica koja izvire 20-tak kilometara od svojeg ušća u Plominskom zaljevu i prolazi današnjim Čepićkim poljem u ledenom je dobu (pleistocen) s flišnog područja doplavljivala nanose čime je zatvorila prirodni ponor. Voda se zadržava, polje je poplavljeno i postupno pretvoreno u jezero. Boljunčica je do tridesetih godina 20. stoljeća tekla do jezera u današnjem Čepićkom polju koje je otjecalo u rijeku Rašu. Površina jezera varirala je od 5 – 8 km², ovisno o oborinama, a dubina se kretala oko 2 metra, te je jezero bilo obraslo šašem i bogato ribama te ptičjim vrstama. Međutim bilo je i stanište malaričnih komaraca koji su uzrokovali bolesti okolnog stanovništva (MILEVOJ, 1997).

U svrhu procesa hidrotehničke melioracije, točnije prilagođavanja nekadašnjeg jezersko-močvarnog područja u tlo pogodno za biljnu proizvodnju, izgrađen je 1932. godine drenažni tunel. Drenažni hidrotunel, dužine 4550 metara, služio je za odvodnju jezerske vode prema zaljevu (slika 1) čime je jezero isušeno i tlo (bivše jezersko dno) postaje pogodno za biljnu proizvodnju (najčešće kukuruza). Projekt je prvi put predstavljen krajem 19-og stoljeća, međutim zbog velikih inženjersko-tehnoloških prepreka, projekt započinje koje desetljeće kasnije. Završetkom izgradnje, sredinom prosinca 1932. godine, započinje isušivanje i protok jezerske vode prema Plominskom zaljevu. No uz vodu, drenažni tunel odvodio je i sediment te tada započinje intenzivnija sedimentacija unutar zaljeva. Konstantni donos mulja zahtijevao je konstantno održavanje zaljeva kako bi područje bilo pogodno za aktivnosti trgovačke luke – Plomin Luke, koja do 1932. godine postaje najvažnija trgovačka luka za centralnu Istru.

Zbog velikih troškova održavanja luke, čišćenje zaljeva je prekinuto 1938. Transport sedimenta djelomično je zaustavljen izgradnjom brane Letaj 1970. godine. Brana je preusmjerila Boljunčicu da utječe u rijeku Rašu, ali je već bilo prekasno za zaljev koji je bio kompletno prekriven muljem.

Nanos sedimenta u zaljev iz sliva Boljunčice procijenjen je na oko 15 000 m³/god. Produbljivanjem zaljeva 1999. godine za potrebe TE Plomin iskopano je i izmješteno oko 610 000 m³ muljevutih sedimenata (RUBINIĆ i sur., 2007). Donos materijala unutar zaljeva postojan je i danas (slika 2)(OREŠČANIN i sur., 2009).



Slika 1. Na slici je prikazan početak protoka jezerske vode prema zaljevu kroz hidrotunel.

(Internet izvor - slika 1)



Slika 2. Prikaz hidrotunela iznutra.

(Internet izvor - slika 2)

2.1. Termoelektrana Plomin

Na samome kraju Plominskog zaljeva smjestila se termoelektrana Plomin (slika 3), jedina aktivna termoelektrana na ugljen u Hrvatskoj. Područje elektrane obuhvaća površinu od oko 54 ha u vlasništvu HEP-a, a samo za prihvat i transport ugljena koristi se dio pomorskog dobra (uskog obalnog pojasa i pristan) za koje je dobivena koncesija (3 ha) (EKONERG, 2011). Prostor većim dijelom pripada općini Kršan, a manjim dijelom (obalni rub Plominske uvale) gradu Labinu. Sama lokacija je odabrana zbog blizine nekadašnjeg ugljenokopa (Istarski Ugljenokop Raša, Raša), topografski i geološki prikladnog terena, opskrbe slatkom i morskom vodom, ali i zbog područja s dobro razvijenom pomorskom i kopnenom prometnom infrastrukturom (Internet izvor 1).

Postrojenje TE Plomin (slika 3) kondenzacijska je termoelektrana koja se sastoji od dvije proizvodne jedinice: Blok A, snage 125 MW završena je i puštena u rad 1970. godine, no od 1. siječnja 2018. godine prestalo je važiti Rješenje o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša (Okolišna dozvola) pa je Blok A do daljnjega neraspoloživa proizvodna jedinica. Proizvodna jedinica Blok B (TE Plomin 2) snage 210 MW, izgrađena je i puštena u komercijalni rad 2000. godine. Energent kameni ugljen nabavlja se na svjetskom tržištu i dovozi brodovima do luke posebne namjene Plomin (slika 4), gdje se iskrcava i sustavom traka doprema do otvorenog odlagališta. Za proizvodnju pare koristi se sirova voda izvora Bubić jame koja se demineralizira, a kao rashladna voda za potrebe obje proizvodne jedinice koristi se morska voda Plominskog zaljeva (EKONERG, 2011).



Slika 3. Termoelektrana Plomin.

Blok B je opremljen postrojenjem za odsumporavanje dimnih plinova od 2000. godine. Uređaj za uklanjanje oksida dušika iz dimnih plinova dovršen je i pušten u rad 2017. godine. Modernizacijom niskotlačnog dijela turbine i aktivnostima kapitalnog remonta na ostalim dijelovima sustava provedenima 2017. godine, ostvareno je poboljšanje unutrašnjeg stupnja iskoristivosti turbine čime je nominalna snaga turboagregata povećana na 217 MW. TE Plomin ima uveden i certificiran Sustav upravljanja okolišem, kvalitetom i energijom sukladno normama ISO 14001:2015, 9001:2015 i 50001:2018 te uveden Sustav upravljanja sigurnošću sukladno Uredbi o sprječavanju velikih nesreća koje uključuju opasne tvari (EKONERG, 2011).

Početakom 1990-tih TE Plomin zamjenjuje dotadašnje domaće sirovine – raški ugljen te lignite i smeđi ugljen iz Dinarida sa uvoznim kamenim ugljenom iz Južnoafričke Republike i Indonezije (MAROVIĆ i sur., 2006). Razlog je bio visoki postotak sumpora (10% do 14%) i povišena prirodna radioaktivnost u domaćem ugljenu. Uvozni kameni ugljen ima mnogo manje onečišćujućih tvari i veću toplinsku moć – toplinska vrijednost im je oko 25,8 MJ/kg, udio sumpora oko 0,69% te udio pepela 10% (EKONERG, 2011; MAROVIĆ i sur., 2006).

Ugljen sličnih obilježja koristiti će se i u TE Plomin C, tj. postrojenju za koje se planira da će zamijeniti postojeći Blok A, tj. postrojenje TE Plomin 1 sa ciljem modernizacije i povećanjem kapaciteta. Buduća TE Plomin C moći će se svrstati u takozvane termoelektrane blizu nulte emisije. Modernizacijom se planirati smanjiti emisije SO₂ za čak 54 % metodom takozvanog mokrog postupka odsumporavanja plinova s vodenom suspenzijom vapnenca. Konačni produkt ovog postupka je gips koji ima svoju primjenu u građevinarstvu. Također se planira smanjiti emisija NO_x za 25 % korištenjem elektrofiltera (EKONERG, 2011).



Slika 4. Plominski zaljev. Na slici je prikazana luka posebne namjene za donos materijala.

2.2. Geološki pregled istraživanog područja

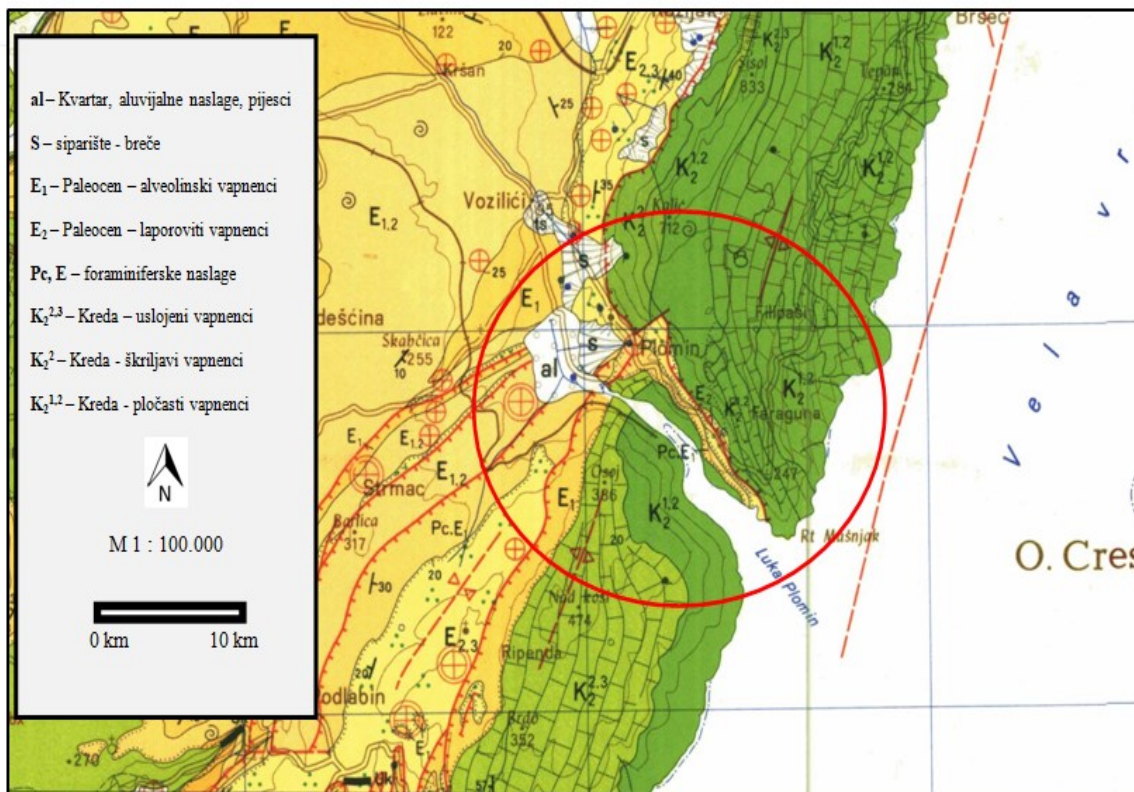
Poluotok Istra pripada krajnjem, sjeverozapadnom dijelu Jadranske karbonatne platforme (*engl. Adriatic Carbonate Platform - AdCP*) koja je postojala od mlađe srednje jure do eocena (VELIĆ i sur., 2003; VLAHOVIĆ i sur., 2005). Izgrađena je u velikom dijelu od plitkovodnih karbonatnih naslaga, zatim manjim dijelom od paleogenskih klastita (fliš i vapnenačke breče) te kvartarnom crvenicom i lesnim naslagama (VLAHOVIĆ i VELIĆ, 1995).

Najvažnija geološka struktura Istarskog poluotoka je zapadnoistarska antiklinala koja se prostire do linije Labin – Učka – Čićarija, a izgrađena je od jurskih i krednih karbonatnih naslaga (POLŠAK i ŠIKIĆ, 1973; MARINČIĆ i MATIČEC, 1991). Objašnjenje za današnji položaj geotektonskih jedinica na području Istre je u postpaleogenskim neotektonskim tangencijalnim pokretima s globalnim naprezanjima pravca sjever-jug (MARINČIĆ i MATIČEC, 1991). Neotektonska aktivnost od gornjeg pliocena do danas odražavala se horizontalnim, rotacijskim i vertikalnim pokretima većih strukturnih blokova različitog intenziteta i predznaka (PRELOGOVIĆ i sur., 1981).

No geološka građa istraživanog terena (slika 5) temeljena je na saznanjima u znanstvenim radovima i tumačima OGK za listove Labin (ŠIKIĆ i POLŠAK, 1969), Trst (PLENIČAR i sur., 1969), Ilirska Bistrica (ŠIKIĆ i PLENIČAR, 1975), Rovinj (POLŠAK i ŠIKIĆ, 1973) i Pula (POLŠAK, 1970) te se s obzirom na geološku građu, poluotok Istra, prema VELIĆ i sur. (1995) može podijeliti na tri dijela:

- 1) Jurskokredno-paleogenska karbonatna zaravan južne i zapadne Istre;
- 2) Kredno-paleogeni karbonatno-klastični pojas ljuskave građe u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri;
- 3) Središnji paleogeni fliški bazen.

Ovakva geološka podjela ponajviše odgovara geomorfološkoj podjeli Istre jer upravo geološka podloga određuje vrstu i svojstva tala koja će se na njoj razviti. Tako se zbog tla crvenice, južni i zapadni dio Istre naziva Crvena Istra. Istočni i sjeveroistočni dio naziva se Bijela Istra, prema izdancima kredno-paleogenih vapnenaca. Paleogeni fliški bazen još se naziva i Siva (Zelena) Istra i zauzima središnji dio istarskog poluotoka (VELIĆ i sur., 1995).



Slika 5. Uvećano područje istraživanja istočne Istre te područje istraživanja unutar crvenog kruga. Modificirano prema: ŠIKIĆ, POLŠAK i MAGAŠ (1969).

2.2.1. Geološka obilježja užeg područja istraživanja

Prema gore spomenutoj podjeli, područje TE Plomin se ubraja u Sivu (Zelenu) Istru, tj. u paleogenski fliški bazen (slika 5) (EKONERG, 2011).

Plominski zaljev, a i Plominska draga ili dolina, u geomorfološkom smislu su polovično morem potopljena kanjonska dolina paleotoka rijeke Boljunčice. Nastanak doline, tj. drage predodređen je tektonskom aktivnošću, a modeliran je diferencijalnom erozijom (MAYER, 1977).

Tijekom geoloških istraživanja te istražnih bušenja područja Plomin u sklopu studije za zaštitu okoliša tvrtke EKONERG d.o.o. 2011. godine utvrđeno je da uže područje Plominskog područja grade gornjokredni vapnenci, donjo do srednje eocenski foraminiferski vapnenci, fliške naslage srednjeg do gornjeg eocena te kvartarne klastične naslage.

U okviru kvartarnih naslaga područja determinirane su taložine aluvijalnog sustava te poligenetska tla crvenica na karbonatnoj podlozi:

1. Terasne taložine u zaravnjenom dijelu su pretežno prahovite, ponegdje i pjeskovite gline. One sadrže kršje i odlomke foraminiferskog vapnenaca (E_{1,2}). Boja im je sivozelenkasta do tamnosiva, dok im se debljina kreće od 0,40 do 3,50 m.
2. Proluvijalne naslage zastupljene su prahovitim glinama, a utvrđene su u sukcesiji sa terasnim sedimentima i crvenicom.
3. Crvenice na padini utvrđene su na prijelazu sa zaravnjenog na viša područja. To su poglavito gline, prahovite i pjeskovite crvenosmeđe boje sa kršjem i odlomcima foraminiferskog vapnenca. Debljina im je 0,30 do 2,60 m.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prijašnja istraživanja sedimenata morskog dna Plominskog zaljeva nisu brojna, no istraživanja koja jesu obavljena, provedena su zbog blizine termoelektrane Plomin. To su većinom istraživanja usmjerena na analiziranje i određivanje koncentracije teških metala. OREŠČANIN i sur. (2009) u svom radu ispituju mogućnost otpuštanja elemenata Ti, Cr, Mn, V, Zn, Cu, Ni, U i Pb iz sedimenata unutar Plominskog zaljeva. Dobiveni rezultati koncentracija elemenata ne ukazuju na onečišćenje. Donesen je zaključak da su onečišćenja, unesena u zaljev antropogena (kao npr. rad termoelektrane), u velikoj mjeri razrijeđena konstantnim donosom velikih količina sedimentnog materijala rijekom Boljunčicom. To je rezultiralo relativno malim masenim udjelima teških metala te je zaključeno da ti rezultati sugeriraju na mali rizik za zdravlje. PONGRAC(2013) u svome diplomskom radu vrši analizu tehnogenih i smeđih tla u okolici TE Plomin za koja pretpostavlja da su onečišćena toksičnim elementima te šljakom (neizgorenim otpadom sagorijevanja ugljena). Došao je do zaključka da su elementi Cd, As, Se, Cr i U dominantno antropogenog podrijetla te dokazuju negativan utjecaj termoelektrane.

Prilikom pisanja svojih diplomskih radova te sukladnim istraživanjima VELIĆ (2014) i ERNEČIĆ (2014) također su dali svoj uvid u dobivene rezultate istraživnog Plominskog zaljeva. VELIĆ (2014) u svome diplomskom radu pokušava utvrditi je li uslijed dugogodišnjeg rada termoelektrane Plomin došlo do onečišćenja okolnog tla teškim metalima iz čestica pepela koje se emitiraju u okoliš sagorijevanjem ugljena. Sukladno time iznosi zaključak da su koncentracije teških metala povišene čak do 1 km udaljenosti od TE Plomin. U radovima ERNEČIĆ (2014) te ERNEČIĆ i sur. (2014) pokušava utvrditi utječe li termoelektrana Plomin na masene aktivnosti istraživanih radionuklida (U-238, Th-232, K-40, Ra-226, Cs-137) u tlu u okolici TE. Na kraju donosi zaključak da su ustanovljene povišenije masene aktivnosti radionuklida u tlima okolice TE Plomin nego što bi to bilo u odnosu na svjetski prosjek. U svojem radu MEDUNIĆ i sur. (2014) obuhvaća podatke ranije spomenutih diplomskih radova (VELIĆ, 2014; ERNEČIĆ, 2014). Cilj je bio dati statistički uvid u preraspodjelu onečišćenja uzimajući u obzir udaljenost od izvora onečišćenja. Zaključeno je da rezultati ukazuju na jaki trend smanjenja onečišćenja s povećanjem udaljenosti od termoelektrane.

Najnovija istraživanja utjecaja TE Plomin na područje zaljeva daje u svome diplomskom radu PECO (2018) želeći utvrditi potencijalnu mobilnost toksičnih elemenata iz tla onečišćenim visokosumpornim ugljenom i pepelom. Sve sa ciljem prikazivanja negativnog utjecaja TE Plomin na okoliš. Analizom je došao do zaključka da rezultati dokazuju zagađenost tla uslijed sagorijevanja ugljena u TE Plomin kroz nekoliko desetljeća. No međutim, kao glavni zaključak svog istraživanja, naveo je moguću mobilnost Se i zagađenje podzemnih vodonosnika zbog geoloških uvjeta i visokog potencijala izluživanja SO_4^{2-} .

Najopširnije istraživanje obavila je 2011. godine, tvrtka EKONERG d.o.o. u sklopu studije o utjecaju na okoliš. Studija se odnosila na rekonstrukciju TE Plomin – zamjena postojeće TE Plomin 1 sa ciljem modernizacije i povećanja kapaciteta. Studija na otprilike 1500 stranica je dala kompletan uvid u postojeće i buduće stanje TE Plomin te njen utjecaj na okoliš raznim istraživanjima koja su uz geološka i ekološka uključivala još i strojarska, elektrotehnička, građevinska, arhitektonska, geodetska, kemijsko inženjerska, biološka, pomorska, meteorološka, poljoprivredna, ekonomska te istraživanja vezana uz javno zdravstvo. Unutar studije, u okviru geoloških istražnih radova u Plominskom zaljevu uzorkovani su sedimenti na 6 postaja unutar zaljeva te na dvije postaje izvan zaljeva na dubinama dna od 2 do 63 m. Određivane su granulometrijske karakteristike sedimenata, mineralni sastav te udjel metala. Tip sedimenta varira od mulja, pjeskovitog mulja unutar zaljeva do slabo šljunkovito pjeskovitog mulja, šljunkovitog mulja izvan zaljeva. Dakle, rezultati analize pokazuju da se na morskome dnu nalaze sitnozrnati muljeviti sedimenti. Rezultati kvalitativne rendgenske fazne analize pokazali su da su glavni sastojci u sedimentima Plominskog zaljeva kvarc i kalcit. Uz njih su pronađeni i minerali glina (illit, kaolinit, klorit). Prisutni su i plagioklasi i tragovi kalijskih feldspata. Sa ciljem određivanja kemijskog sastava sedimenata napravljena je djelomična geokemijska analiza. Analizirani elementi su Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, As, Cd, Sb, V, Hg te Se. Analize su napravljene metodom induktivno spregnutom plazmom s masenom spektrometrijom, tj. ICP/ES & MS (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry & Mass Spectrometry). Donesen je zaključak da su koncentracije istraživanih elemenata u sedimentima Plominskog zaljeva relativno niske u usporedbi s koncentracijama tih elemenata u marinskim sedimentima otvorenog Jadrana te da koncentracije elemenata koji tipično pokazuju antropogeni utjecaj (Pb, Zn, Cu) nisu značajno povišene u analiziranim sedimentima.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Terensko istraživanje

Uzorkovanje sedimenta morskog dna obavljeno je krajem proljeća 2021. godine na 7 mjesta duž Plominskog zaljeva (slika 7) od ulaza iz Kvarnera u Plominski zaljev (točka P1 na slici 7) pa sve do ušća rijeke Boljunčice u Plominski zaljev (točka P7 na slici 7). Nakon što smo se barkom otisnuli na kratku vožnju zaljevom (slika 6), uzorci su na svakoj pojedinoj točki uzeti metalnom grabilicom (Van Veenovo grabilo) koja je povezana dugim užetom (slika 8) te su označene koordinate točaka uzorkovanja (tablica 4.1.). Uzorkovanjem je prikupljeno 7 uzorka te su odneseni u laboratorije na Geološko-paleontološkom zavodu i Mineraloško-petrografskom zavodu na daljnje analize.



Slika 6. Uzorkovanje sedimenta morskog dna iz barke pomoću Van Veenovog grabila.



Slika 7. Položaj točaka uzorkovanja označenih na satelitskoj snimci Plominskog zaljeva.
(Internet izvor - slika 7)



Slika 8. Van Veenovo grabilo korišteno za uzimanje uzorka sedimenta sa morskoga dna.

Tablica 4.1. Koordinate točaka uzorkovanja duž Plominskog zaljeva.

TOČKA UZORKOVANJA	KOORDINATE TOČAKA
P1	<i>45° 07' 06.9" N, 14° 11' 59.6" E</i>
P2	<i>45° 07' 23.5" N, 14° 11' 28.8" E</i>
P3	<i>45° 07' 42.2" N, 14° 11' 14.3" E</i>
P4	<i>45° 07' 48.6" N, 14° 11' 04.6" E</i>
P5	<i>45° 07' 57.5" N, 14° 10' 45.8" E</i>
P6	<i>45° 08' 02.6" N, 14° 10' 18.8" E</i>
P7	<i>45° 08' 04.8" N, 14° 10' 09.5" E</i>

4.2. Laboratorijske metode

Više je metoda korišteno prilikom izrade ovog diplomskog rada u svrhu određivanja sedimentoloških karakteristika te antropogenog opterećenja uzorkovanog sedimenta.

Prilikom određivanja granulometrijskog sastava korištene su kombinirane metode mokrog sijanja, koje se odnose na čestice veće od 0,063 mm i metoda sedigraf, koja se odnosi na čestice manje od 0,063 mm. Te metode obavljene su u laboratoriju Geološko-paleontološkog zavoda. Također je obavljena metoda određivanja udjela karbonatne komponente (kalcimetrija) i rendgenska difrakcija na prahu (XRPD) čime je određen mineralni sastav uzorka. Te metode obavljene su u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda. Za određivanje antropogenog opterećenja, tj. mikroplastike i ugljene prašine u uzorku korištena je metoda separacije lake frakcije na temelju gustoće ili jednostavnije, proces flotacije nakon koje se koristila metoda infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) kojom je identificirana izdvojena laka frakcija. Te metode također su obavljene u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda.

4.2.1. Određivanje boje i priprema uzoraka za analizu

Prikupljeni uzorci stavljeni su na sušenje na zraku do konstantne težine te je vaganjem (slika 11) određena ukupna masa prikupljenih uzoraka (1,26 kg). No prije sušenja, na uzorcima je obavljena vizualna inspekcija te je svakom od uzorka pridružen opis boja.

Boja se određuje prema Munsellovom atlasu boja (*engl. Munsell soil color book*) (slika 9) na način da se na vrh metalne žlice uzme mali dio uzorka sedimenta te se uspoređi sa bojama unutar Munsellovog atlasa. Definiranje boja po Munsellu određeno je pomoću 3 parametra. To su *hue*, *value* i *chroma*. *Hue* predstavlja kvalitetu pigmenta te se dijeli na 5 glavnih boja (crvena, plava, žuta, ljubičasta i zelena). *Value* predstavlja svjetlinu uzorka te se kreće od 0 (crna) do 10 (bijela). *Chroma* označuje čistoću boje te je povezana sa saturacijom. Oznaka boje navodi se kao *Hue – Value/Chroma* (npr. 2.5 Y 3/3).



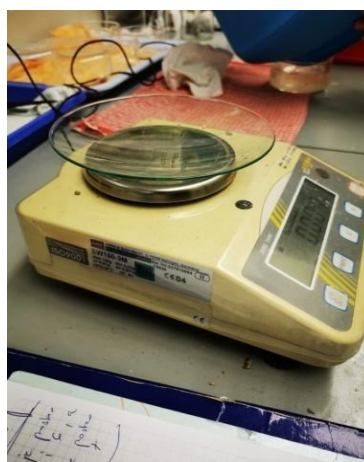
Slika 9. Munsellov atlas boja tla. (Internet izvor - slika 9)

Poslije sušenja (slika 10), od svakog uzorka uzeta je količina od 20 g, osim od uzorka P2 koji je mase 50 g i uzorka P1 mase 100 g. Uzorci su zatim stavljeni u zasebne posude, te su pomoću destilirane vode razmočeni kako bi se slijepljeni sediment raspao.

Zatim su uzorci stavljeni u ultrazvučnu kupku (slika 12) na 3 minute kako bi se sediment u vodi do kraja raspršio. Tako pripremljeni uzorci spremni su za daljnje analize.



Slika 10. Suhi uzorci spremni za daljnju analizu.



Slika 11. Vaga korištena za određivanje mase suhih uzoraka.



Slika 12. Potapanje uzoraka u ultrazvučnoj kupki.

4.2.2. Granulometrijska analiza

4.2.2.1. Metoda mokrog sisanja

Granulometrijski sastav čestica koje su veće od 0,063 mm određen je metodom mokrog sisanja. Svi uzorci prosijani su kroz standardni sustav sita Retsch ASTM (7 sita sa veličinama otvora sita: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm te 0,0063 mm) uz pomoć tresilice Fritsch Analysette (slika 13). Tijekom prosijavanja upotrijebljena je povećana količina destilirane vode kako bi se olakšao put zaostalom sedimentu kroz sustav sita. Nakon što su uzorci prosijani, pojedine frakcije su stavljene u pripadajuće posude te ostavljene da se osuše nekoliko dana. Osušene frakcije su nakon toga vagane te stavljene u papirnate vrećice sa pripadajućim oznakama.



Slika 13. Tresilica Fritsch Analysette sa setom od 7 različitih Retsch ASTM sita.

4.2.2.2. Sedigraf

Za analizu frakcije manje od 0,063 mm, korišten je uređaj SediGraph 5100 (slika 14) i program SediGraph Win 5100. Sam uređaj sastoji se od analizatora, sučelja i računala te se rad uređaja temelji na dva principa: gravitacijska sedimentacija i apsorpcija nisko-energetskih rendgenskih zraka. Dobiveni su maseni udjeli pojedinih frakcija od vrlo krupnog praha do gline.

Podaci dobiveni mokrim sijanjem i sedigrafom uneseni su u Microsoft Excel tablice te su obrađeni u programu GRADISTAT Ver 6.0. (BLOTT I PYE, 2001). Tip sedimenta određen je prema FOLK (1954) klasifikaciji.

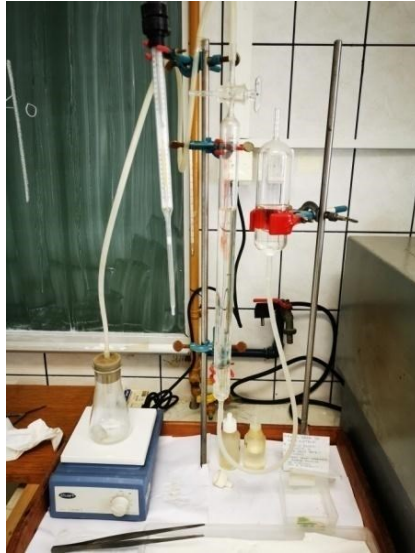


Slika 14. SediGraph 5100.

4.2.3. Kalcimetrija

Kalcimetrija je brza i jednostavna metoda za kvantitativno određivanje udjela karbonatne komponente (CaCO_3).

U uzorcima sedimenta, udio karbonatne komponente određen je volumetrijom Scheiblerovom metodom (ÖNORM, 1989) na Scheiblerovoj aparturi (slika 15). Sva mjerenja provedena su u duplikatu.



Slika 15. Scheiblerova aparatura za kalcimetriju.

Temelj metode je u određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida (CO_2) koji nastaje kao reakcija otapanja karbonata u klorovodičnoj kiselini (HCl). Prije nego što se krenulo sa određivanjem udjela karbonata u uzorcima sedimenta, obavljeno je mjerenje standarda, tj. čistog kalcijevog karbonata (CaCO_3). To mjerenje služi kao provjera aparature, tj. kalibracija. Tijekom reakcije oslobađa se ugljikov dioksid (CO_2), on potiskuje vodu unutar graduirane cijevi aparature. Njegov je volumen očitao (u ml) i izmjeren, te je pomoću formule za izračun:

$$\% \text{CaCO}_3 = \text{ml CO}_2 * F_{t,p} * 2,274 * 100 / \text{mg (uzorak)},$$

dobiven maseni udio karbonata koji za referentni materijal iznosi $100\% \pm 1\%$. Nakon standarda, određivanje udjela karbonatne komponente u uzetim uzorcima provedeno je na jednaki način. U trenutku analize uzorka, uz očitavanje volumena, potrebno je očitati i tlak i temperaturu unutar laboratorija sa mjernih uređaja. Tim očitanjem dobivamo faktor $F_{t,p}$, kasnije potreban za izračun masenog udjela karbonata prema gore spomenutoj formuli. Kako su za standard izvršena tri i za svaki uzorak po dva mjerenja, kao konačna vrijednost udjela karbonatne komponente uzeta je aritmetička sredina dobivenih rezultata.

4.2.4. Rendgenska difrakcija na prahu

Metoda rendgenske difrakcije na prahu standardna je analitička tehnika pomoću koje se određuje kristalna struktura i mineralni sastav uzoraka sedimenata. Rendgenska difrakcija na prahu provodi se na uređaju, tj. difraktometru Philips PW 3040/60 X'Pert PRO (slika 16.a), s bakrenim zračenjem ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54055 \text{ \AA}$).



Slika 16. a) Difraktometar Philips PW 3040/60 X'Pert PRO na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a.

b) Uzorak u aluminijskom nosaču tijekom analize u difraktometru.

Prije početka analize, uzorke moramo pripremiti za snimanje. Nakon što smo uzorke samljeli u ahatnom tarioniku u prah stavljamo ih unutar aluminijskog nosača te nosač uglavimo na svoje mjesto unutar difraktometra (slika 16.b).

Ukupno je analizirano 7 uzoraka sedimenata te su uzorci snimani pri naponu od 40 kV i jakosti struje od 40 mA. Tijekom mjerenja, uzorak mijenja kut upadnog zračenja rotiranjem (difrakcijski kut θ). Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom i dobije se ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Podaci su prikupljeni u kutnom rasponu od 4 do $65^\circ 2\theta$. Za analizu dobivenih difraktograma upotrijebljen je računalni program za obradu podataka X'Pert HighScore Plus opremljen bazom podataka pomoću koje se dobivene vrijednosti uspoređuje te se određuju faze u uzorcima.

4.2.5. Separacija na temelju gustoće sa ciljem određivanja antropogenog opterećenja

Priprema uzoraka započinje odvagom od 40 g ostalog, tj. sirovog materijala, Materijal je samljeven u Retsh mlinu RM200 (slika 17) uz iznimku uzorka P1 (slika 18) koji je prvo drobljen (zbog veličine čestica), a zatim samljeven te je za svaki uzorak uzeta masa od 15 g osim za uzorak P2 čija uzeta masa iznosi 10 g zbog nemogućnosti uzimanja veće količine uzorka. Nakon toga, uzorci su tretirani otopinama klorovodične kiseline i vodikovog peroksida kako bi se uklonila sva organska tvar iz uzoraka.



Slika 17. Na slici je prikazan Retsch mlin RM200 kojim su se uzorci usitnili te pripremili za daljnju analizu.

Prilikom određivanja lake frakcije na temelju gustoće, tj. mikroplastike unutar sedimenta koristi će se separacija na temelju gustoće pomoću SPT otopine, zatim vizualni pregled lake frakcije pomoću lupe te analiza lake frakcije (infracrvenog spektra uzorka) infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).



Slika 18. Uzorak P1 koji je za potrebe analiza, zbog veličine čestica, bilo potrebno prvo drobiti a zatim samljeti.

4.2.5.1. Separacija lake frakcije na temelju gustoće

Određivanje prisutnosti mikroplastike provedeno je na frakcijama uzoraka >4 mm, 4 – 2 mm i 2 – 1 mm. No zbog male količine frakcija većih od 1 mm u većini uzoraka, frakcije za pojedine uzorke su međusobno pomiješane kako bi se dobio jedan kompozitni uzorak frakcija >1 mm za svaki uzorak te im je izmjerena masa. Također je uzeta odvaga od 15 g sirovog, tj. osnovnog materijala, osim za P2 gdje je uzeta odvaga od 10 g (tablica 4.2.). Ukupno je analizirano 14 uzoraka. Za potrebe ove metode prvo je trebalo ukloniti organske tvari iz uzoraka.

Uzorci frakcija (1-2 mm, 2-4 mm, >4 mm) i sirovog, tj. osnovnog materijala tretirani su prvo sa klorovodičnom kiselinom (HCl) omjera 1:10, zatim otopinom omjera 1:5, a na kraju omjera 1:1, što znači da je udio destilirane vode jednak 36%-om HCl. Uzorci su ostavljeni preko noći (24 sata) da kiselina djeluje te filtrirani (slika 19).

Nakon toga ostatak od početnih uzoraka tretiran je 30%-om otopinom vodikovog peroksida, H_2O_2 (1:1) da bi se uklonile organske tvari iz uzorka. Uzorci su zatim ostavljeni 24 sata (slika 19), nakon toga profiltrirani i osušeni te izvagani.

Tablica 4.2. Masa frakcije >1 mm (suma frakcija >4 mm, 4 – 2 mm i 2 – 1 mm) te masa sirovog uzorka.

Frakcije uzoraka	Masa frakcija (gram)	Masa sirovog uzorka (gram)
P1	88,71	15
P2	1,81	10
P3	0,48	15
P4	0,66	15
P5	0,059	15
P6	0,112	15
P7	0,05	15



Slika 19. Uzorci frakcija i osnovnog materijala ostavljeni su 24 sata da otopina djeluje.

Ostatak uzoraka frakcija i sirovog materijala nakon sušenja i vaganja pripremljeno je za dobivanje lakih frakcija metodom flotacije na temelju gustoće. Ta metoda koristi se na način da uzorke pomiješamo sa zasićenom otopinom i pustimo da se teža frakcija istaloži.

Zbog specifične gustoće otopine, teža frakcija (sediment) će se istaložiti na dno dok će lakša frakcija (mikroplastika, ugljena prašina, a i razne nečistoće) ostati na površini. Korištena otopina je natrijev polivolframmat (SPT, *engl. sodium polytungstate*). SPT je sol korištena za odvajanje različitih materijala prema njihovoj gustoći pomoću uzgona.

Materijal s većom gustoćom tone dok materijali sa manjom gustoćom od gustoće SPT-a ostati na površini. Raspon gustoća je od 1,01-3,08 g/cm³, a viskoznost veća od 25 cP, tj. 25 puta veća od viskoznosti vode (MUNSTERMAN i sur., 1995). Gustoća SPT-a za potrebe analiza u ovome radu je 1,65 g/cm³. SPT dolazi u obliku bijelog praha pa je odgovarajuću gustoću otopine potrebno dobiti miješanjem sa destiliranom vodom (slika 20.b). Da bi se dobila odgovarajuća gustoća, otopina se mora dobro miješati kako bi smjesa bila homogena, gustoća je kontrolirana pomoću areometra (slika 20.a) koji se uranja u tekućinu te se očitava gustoća.

Nakon što je dobiveno oko 500 ml SPT otopine odgovarajuće gustoće (slika 20.c), otopina se miješa sa uzorcima u 14 kiveta (slika 21) te se kivete stavljaju u laboratorijsku centrifugu od 3000 okretaja na vremenski raspon od 10 min. Model centrifuge je Tehnica Centric 322A proizvođača Domel (slika 22).



Slika 20. a) Areometar za određivanje točne gustoće otopine. b) Proces dobivanja otopine odgovarajuće gustoće. c) SPT otopina odgovarajuće gustoće.

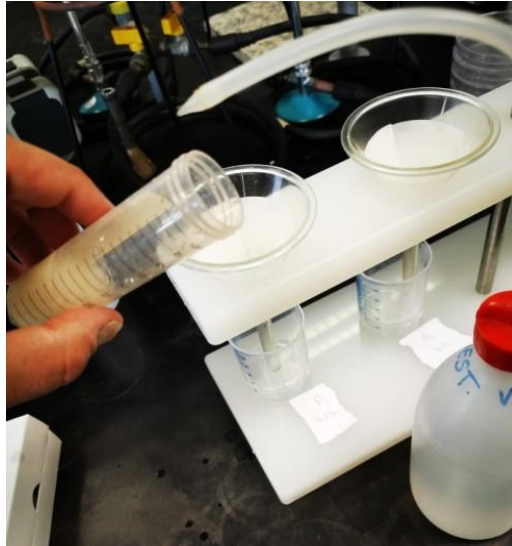


Slika 21. Kivete sa uzorcima i SPT otopinom, spremni za centrifugu.



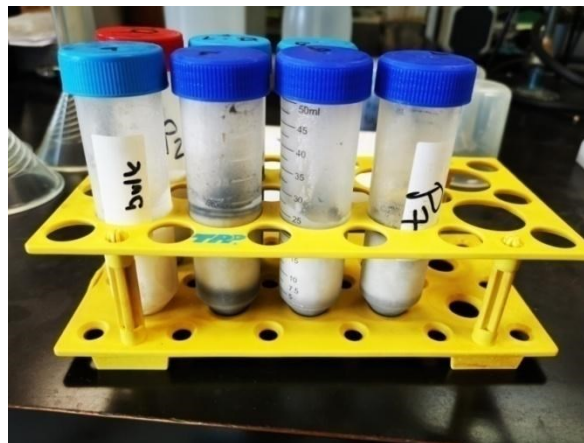
Slika 22. Laboratorijska centrifuga modela Tehtnica Centric 322A proizvođača Domel te kivete sa uzorcima i SPT otopinom spremni za centrifugu.

Nakon centrifuge, uzorci idu u zamrzivač na 24 sata kako bi se zaleđivanjem spriječilo moguće miješanje frakcija nakon centrifuge te kako bi olakšali separaciju. Poslije 24 sata kivete sa zaleđenim uzorcima (slika 24) filtriramo preko filter papira (bijeje vrpce s veličinom pora 8-12 μm (slika 23)) pomoću destilirane vode sobne temperatura i tako oprezno odvajamo laku frakciju iz uzorka.



Slika 23. Filtriranje uzoraka preko bijele vrpce pomoću destilirane vode.

Dobivenu laku frakciju sušimo sa filter papirima, nakon sušenja ih odvajamo te ponovno važemo pomoću analitičke vage. Nakon što su organske tvari, karbonatna komponenta i teške frakcije uklonjene iz uzoraka, lake frakcije su slikane pod lupom i snimljene FTIR tehnikom u ATR načinu snimanja kako bi se utvrdilo postoje li među lakšom frakcijom kakve antropogene sintetičke čestice (mikroplastika i ugljena prašina).



Slika 24. Kivete sa zaleđenom otopinom SPT i odvojenom teškom i lakom frakcijom.

4.2.5.2. Lupa

Za potrebe identifikacije lake frakcije ostale na površini SPT korištena je istraživačka lupa Zeiss sa digitalnim sučeljem za snimanje mikrofotografija (slika 25). Slikanje se obavljalo putem programa QuickPHOTO CAMERA 2.3.

Princip rada je bio odvojiti moguće sintetičke fragmente koji su u sediment došli antropogenim utjecajem te bilo koje čestice koje djeluje neobično za područje istraživanja. U tu svrhu korištene su male metalne pincete i iglice. Pronađeni fragmenti i neobične čestice označeni su i poslani na daljnju analizu putem FTIR-a kako bi se dobile informacije o tvari i njihovoj strukturi.

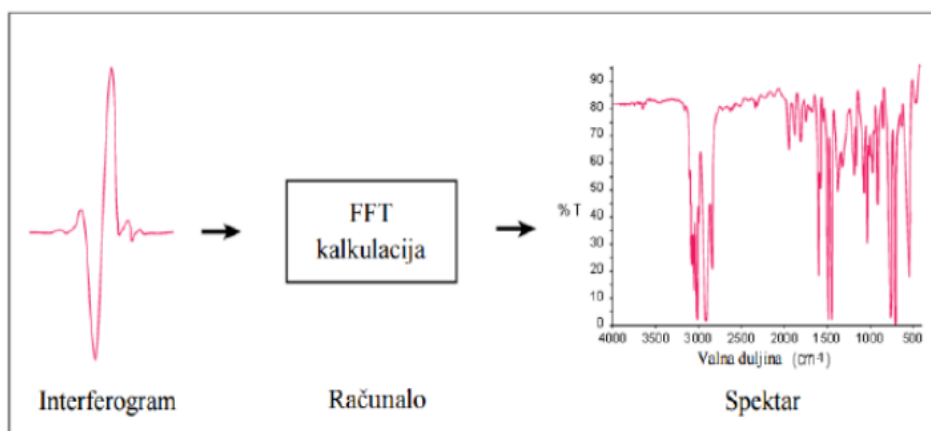


Slika 25. Polarizacijska istraživačka lupa Zeiss sa digitalnim sučeljem za snimanje mikrofotografija sa vanjskim sustavom svjetla. Mineralno-petrografski zavod PMF-a.

4.2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od valne duljine radiovalova, a većim od valne duljine vidljivog dijela spektra. Raspon valnih duljina infracrvenog zračenja je od 800 nm do 106 nm odnosno $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (REŠČEK, 2014). Razvojem tehnologije dolazi se do FTIR spektroskopske tehnike. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ili skraćeno FTIR je vrsta spektroskopije kojom se identificiraju sastavi uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. Analizom dobivenih infracrvenih spektara dolazimo do saznanja o kemijskom sastavu tvari i njihovoj strukturi.

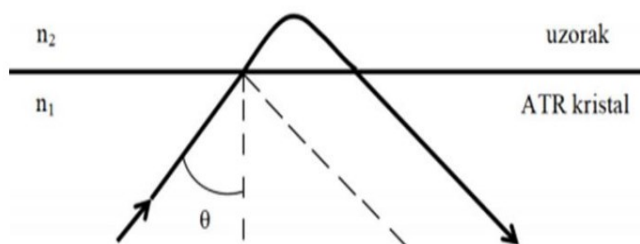
Princip na kojem se temelji počinje od interferometra koji prima ulaznu infracrvenu zraku te ju pomoću djelitelja snopa razdvaja u dvije optičke zrake. Jedna od zraka reflektira se od fiksiranog ravnog zrcala, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje se pomiče po kratkoj udaljenosti od razdvajajuća zraka. Put jedne zrake je stalne duljine, a put druge se mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat međudjelovanja te dvije zrake. Signal se registrira na detektoru, tj. dobiva se interferogram. Sirovi podaci dobiveni digitalnim interferogramom, pretvoreni u spektar matematičkim oblicima nazivamo Fourierova transformacija (slika 26) (GRIFFITHS I HASSETH, 2007). Dakle, FTIR koristi matematički proces (Fourierova transformacija) za prijevod sirovih podataka (interferogram) u aktualni spektar. FTIR metoda identificira prisutnost organskih i anorganskih sastojaka unutar uzorka te ovisno o IR apsorpcijskoj frekvenciji ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) prevladavajuća molekularna grupa u uzorku biti će determinirana preko spektra (AZAD I RASUL, 2019).



Slika 26. Primjer Fourierove transformacije. (Preuzeto iz: MADERIĆ, 2016)

Za analizu uzoraka koristiti će se prigušena totalna refleksija (*engl. Attenuated Total Reflectance, ATR*), a riječ je o metodi korištenja refleksije koja daje IR spektar površine tvari i daje spektre uzoraka koji su predebeli ili koji prejak apsorbiraju zračenje (PEREŠIN, 2015). U infracrvenoj spektroskopiji uzorak mora biti u optičkom kontaktu s ATR kristalom, koji se sastoji od materijala s visokim indeksom refrakcije poput cinkovog selenida (ZnSe), dijamanta i germanija.

U analizi uzoraka ovoga rada taj ATR kristal je dijamant. Infracrveno zračenje se usmjerava na zakrivljeni rub ATR elementa pomoću seta zrcala, reflektira se kroz kristal te se pomoću drugog seta zrcala usmjerava prema detektoru. Usprkos unutrašnjoj refleksiji na granici uzorka i kristala, zračenje ipak prodire na malu udaljenost unutar uzorka, do dubine od svega nekoliko μm (GRGIĆ, 2019). Prodiranje reflektiranog zračenja u površinu s koje se reflektira ovisit će o: valnoj duljini, indeksima loma, kao i kutu zračenja (slika 27). Uređaj koji će se koristiti u ovome radu je Infracrveni spektrometar BRUKER TENSOR 27 (slika 28).



Slika 27. Shema prigušene totalne refleksije (ATR), gdje su n_1 i n_2 indeksi loma kristala i uzorka, a θ kut upadnog zračenja (preuzeto iz: GRGIĆ, 2019).



SLIKA 28. Infracrveni spektrometar BRUKER TENSOR 27.

5. REZULTATI

5.1. Boje uzoraka

Uspoređujući boje uzoraka s listovima u Munsellovom atlasu boja vidljivo je da u uzorcima P3 – P7 prevladavaju zelenkasto sivkaste boje različitih nijansa, dok u uzorku P2 prevladava tamno maslinasto smeđa. Iz ovog uspoređivanja, izostavljen je uzorak P1 koji sadržava visok udio šljunka i nije podatan za raspoznavanje boja prema Munsellovom atlasu boja (tablica 5.1.).

Tablica 5.1. Definiranje boje uzoraka prema Munsellovom atlasu boja.

Uzorak	Opis prema Munsellovom atlasu boja		
P1	ŠLJUNAK		
P2	<i>2.5 Y</i>	<i>3/3</i>	<i>Tamno maslinasto smeđa (engl. Dark olive brown)</i>
P3	<i>GLE Y 1</i>	<i>4/10Y</i>	<i>Tamno zelenkasto siva (engl. Dark greenish gray)</i>
P4	<i>GLE Y 1</i>	<i>4/5GY</i>	<i>Tamno zelenkasto siva (engl. Dark greenish gray)</i>
P5	<i>GLE Y 1</i>	<i>5/10Y</i>	<i>Zelenkasto siva (engl. Greenish gray)</i>
P6	<i>GLE Y 1</i>	<i>3/5GY</i>	<i>Vrlo tamno zelenkasto siva (engl. Very dark greenish gray)</i>
P7	<i>GLE Y 1</i>	<i>3/5GY</i>	<i>Vrlo tamno zelenkasto siva (engl. Very dark greenish gray)</i>

5.2. Rezultati granulometrijske analize

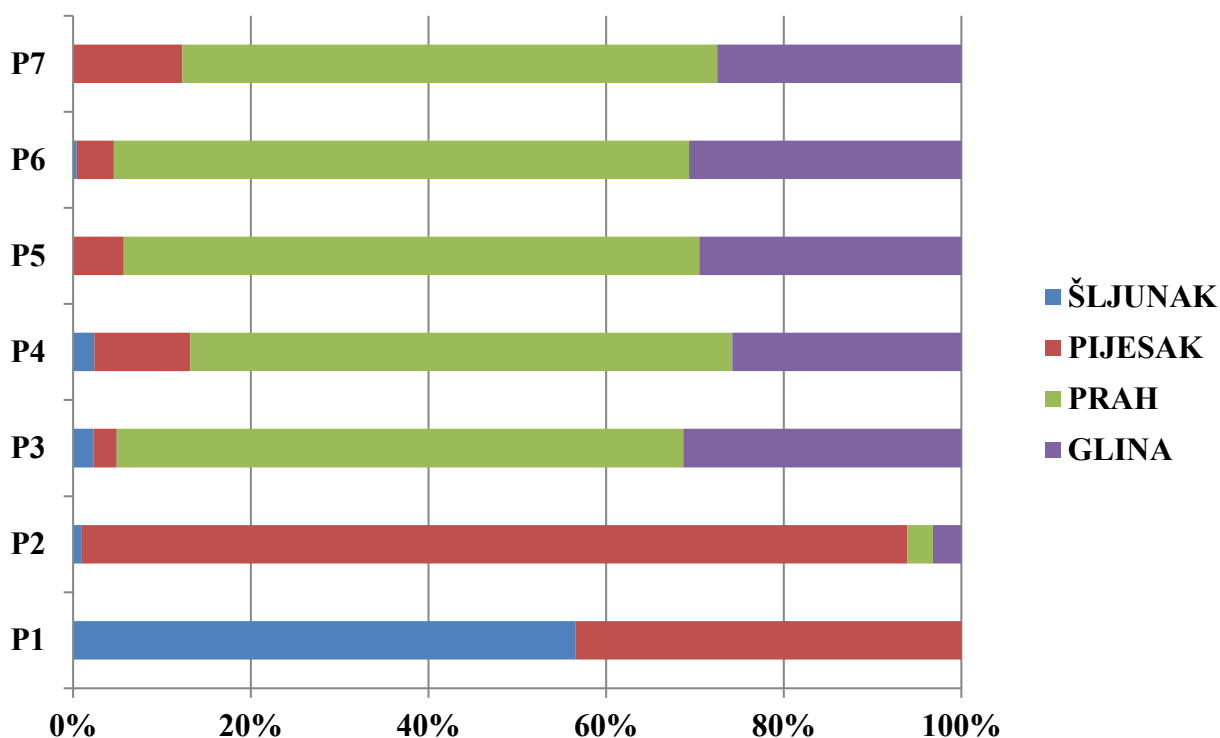
Za prikaz rezultata granulometrijske analize spojeni su rezultati metode mokrog sijanja (čestice veće od 0,063 mm) te rezultati metode sedigraf (čestice manje od 0,063 mm). Metodom sedigrafa nije analiziran uzorak P1 koji je u velikoj mjeri šljunkovito pjeskovit te nakon metode mokrim sijanjem nije dao frakcije manje od 0,125 mm. Rezultati analize prikazani su u tablici 5.2. te su raspodjele u zastupljenosti pojedinih frakcija prikazani u dijagramu 1. Iz navedenog je vidljivo da u uzorcima P1 i P2 prevladavaju frakcije veće od 0,063 mm dok u uzorcima P3 do P7 prevladavaju frakcije manje od 0,063 mm.

U uzorku P1 prevladava šljunkovito-pjeskovita frakcija, u potpunosti tvoreći sediment, sa skoro pa jednakim udjelom šljunka (56,6%) i pijeska (43,4%) čime se taj uzorak klasificira kao *pjeskoviti šljunak*. Promatrajući rezultate za uzorak P2, gdje skoro u potpunosti prevladava pjeskovita frakcija (93%), uzorak se klasificira kao *pijesak*. U uzorcima P3 do P7 prevladavajuća frakcija je prah (kreće se u rasponu od 60,2 do 64,8%), zatim glina (u rasponu od 25,8 do 31,3%). Iznimke su uzorci P4 i P7 u kojima je udio pijeska treća najzastupljenija frakcija sa preko 10% (10,8% u P4 te 12,3% u P7) dok je u ostalim uzorcima ta frakcija skoro zanemariva sa rasponom od 2,6 – 5,7% sedimenta uzoraka. Iz tog razloga su uzorci P4 i P7 klasificirani kao *šljunkovito pjeskoviti mulj*, odnosno *pjeskoviti prah*. Uzorci P3, P5 i P6 klasificirani su kao *silt*, tj. *prah*.

Tablica 5.2. Suha masa pojedinih frakcija nakon mokrog sijanja (u gramima).

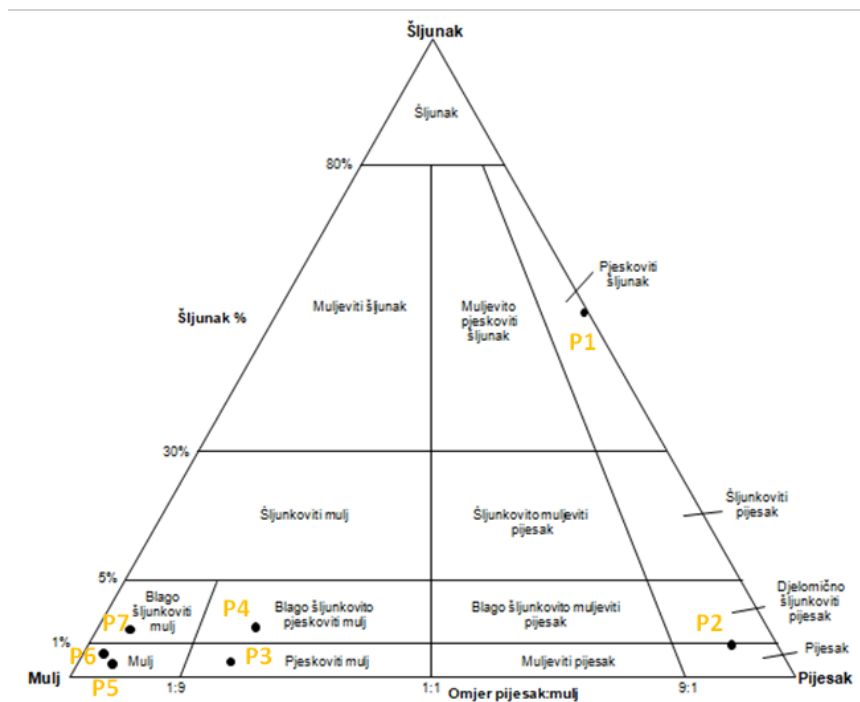
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
ŠLJUNAK	56,6%	1%	2,3%	2,4%	-	0,4%	-
PIJESAK	43,4%	93%	2,6%	10,8%	5,7%	4,2%	12,3%
PRAH	-	2,9%	63,8%	61,0%	64,8%	64,8%	60,2%
GLINA	-	3,2%	31,3%	25,8%	29,5%	30,7%	27,5%

Dijagram 1. Raspodjela i zastupljenost frakcija šljunka, pijeska, praha i gline iz uzoraka sedimenata Plominskog zaljeva

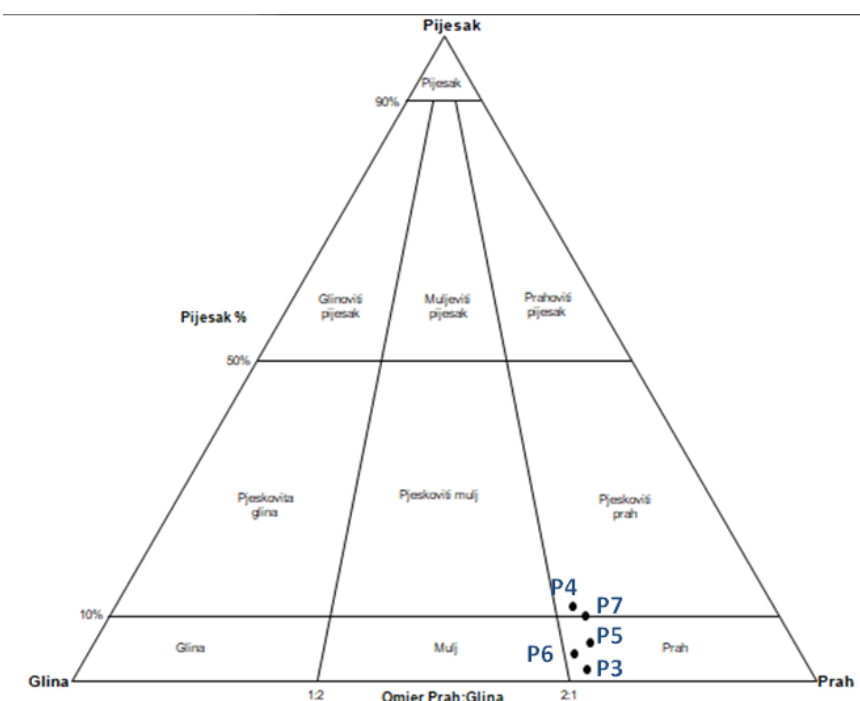


Zastupljenost šljunka, pijeska, praha, mulja i gline svih uzoraka površinskih sedimenata prikazana je trokomponentnim dijagramima (FOLK, 1954) (slika 29; slika 30). slika 29 prikazuje zastupljenost i podjelu šljunka, pijeska i mulja za svih 7 uzoraka, dok slika 30 prikazuje zastupljenost i podjelu pijeska, praha i gline za uzorke (P3-P7) u kojima je udio prahovite frakcije veći od 60%.

Podaci su prikazani u 2 trokomponentna dijagrama zbog prevelikih razlika uzoraka P1, P2 s ostalima. Slika 29, tj. dijagram šljunak-pijesak-mulj pogoduje uzorcima P1 i P2 no slika 30, tj. dijagram pijesak-prah-glina je dodan kako bi se bolje smjestili i prikazali uzorci bez ili s malom količinom šljunka (P3-P7) unutar tog trokomponentnog dijagrama.



Slika 29. Granulometrijski sastav 7 uzoraka Plominskog zaljeva u trokomponentnom dijagramu šljunak, pijesak i mulj (prema FOLK, 1954).



Slika 30. Granulometrijski sastav 5 (P3-P7) uzoraka Plominskog zaljeva u trokomponentnom dijagramu pijesak, prah i glina (prema FOLK, 1954).

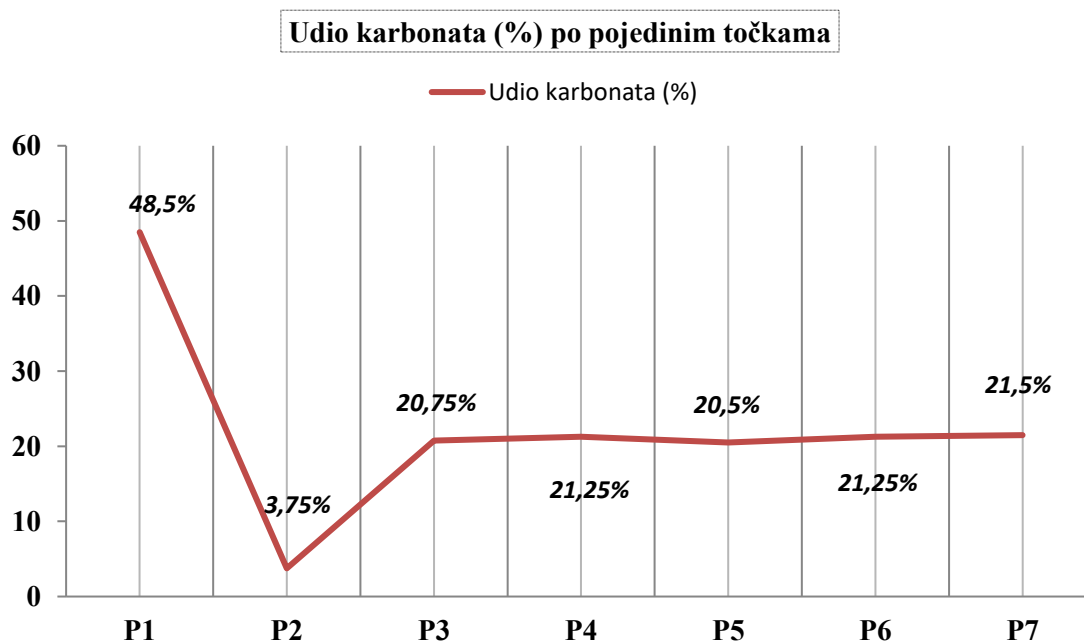
5.3. Rezultati određivanja udjela karbonata

Određivanje udjela karbonatne komponente provedeno je na svim uzorcima. Rezultati su pokazali da se udio karbonatne komponente u većini analiziranih uzoraka, točnije od P3 do P7, kreće od 20,8 – 21,5 % (tablica 5.3.). No rezultati pokazuju i dvije iznimke. Prva iznimka je točka P1 gdje je udio karbonata 48,5 %, a druga iznimka je točka P2 gdje je udio karbonata 3,75 % (dijagram 2).

Tablica 5.3. Udio karbonata u uzorcima (%).

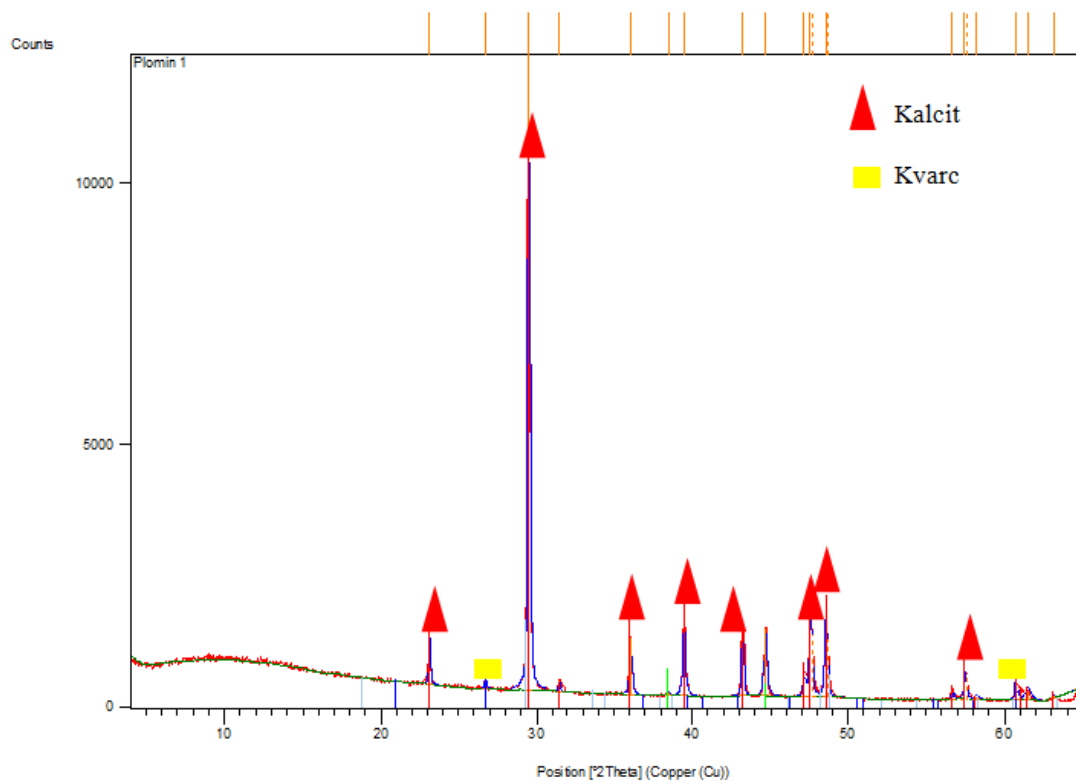
Točka uzorkovanja	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Udio karbonata (%)	48,5	3,75	20,8	21,25	20,5	21,3	21,5

Dijagram 2. Prikaz udjela karbona.



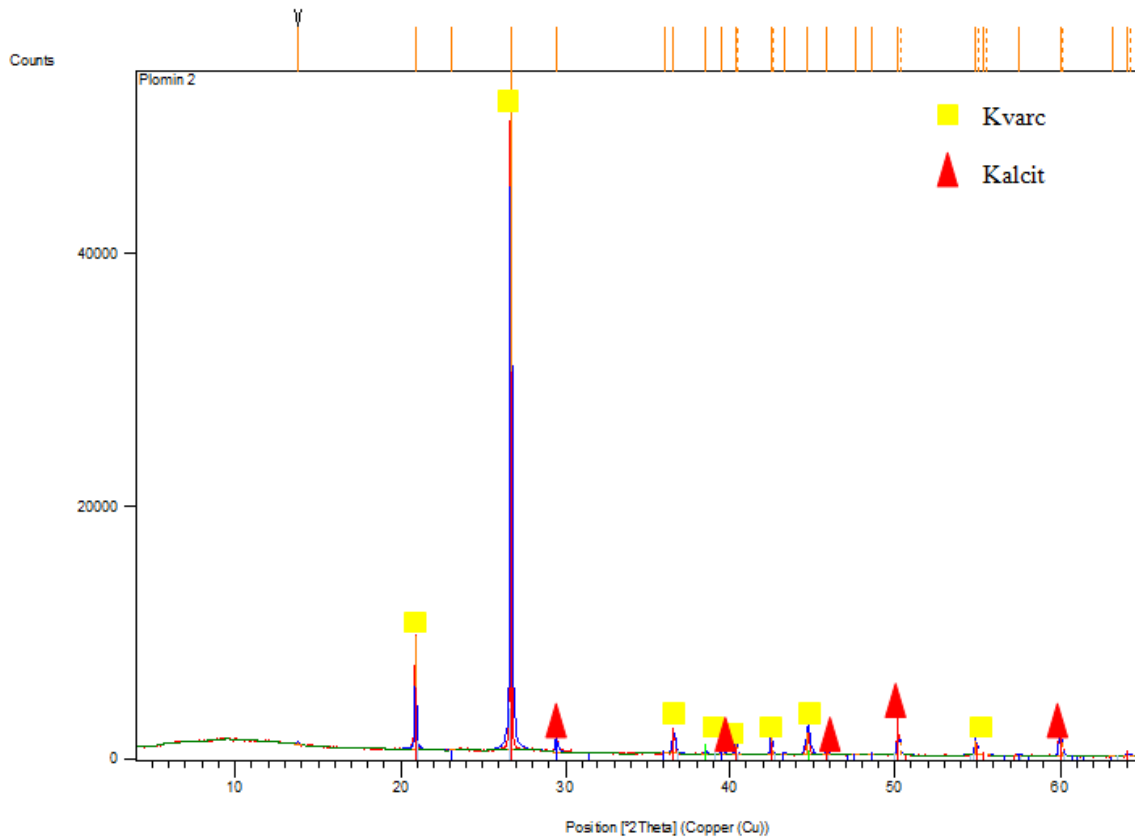
5.4. Rezultati XRPD analize

Rezultati XRPD analize pokazali su da su glavni sastojci u uzorkovanim sedimentima Plominskog zaljeva kvarc i karbonatni mineral kalcit. Uz njih su u pojedinim uzorcima registrirani filosilikati grupe tinjaca (muskovit) i grupe klorita te mineral halit. U uzorku P1 glavni i najdominantniji sastojak je kalcit, nakon kojeg u manjim količinama slijedi kvarc (slika 31).



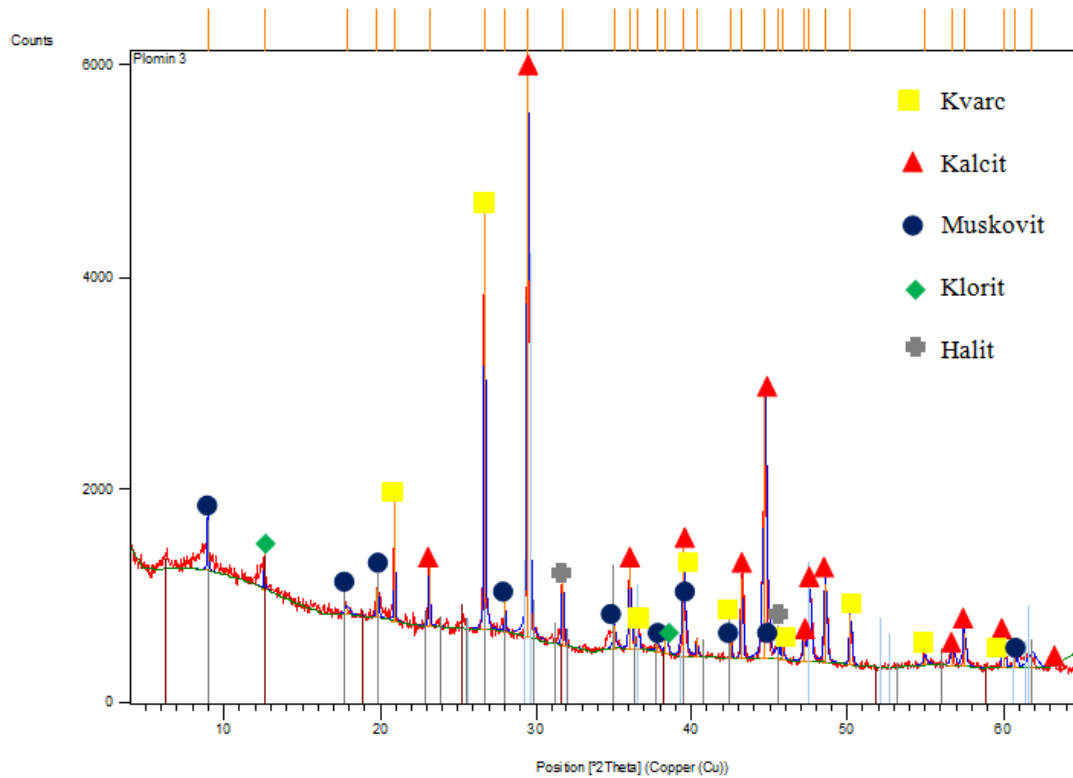
Slika 31. Difraktogram uzorka P1.

Uzorak P2 također se sastoji od minerala kvarca i kalcita, no za razliku od uzorka P1 u uzorku P2 dominantan mineral je kvarc dok se kalcit nalazi u manjem udjelu (slika 32).

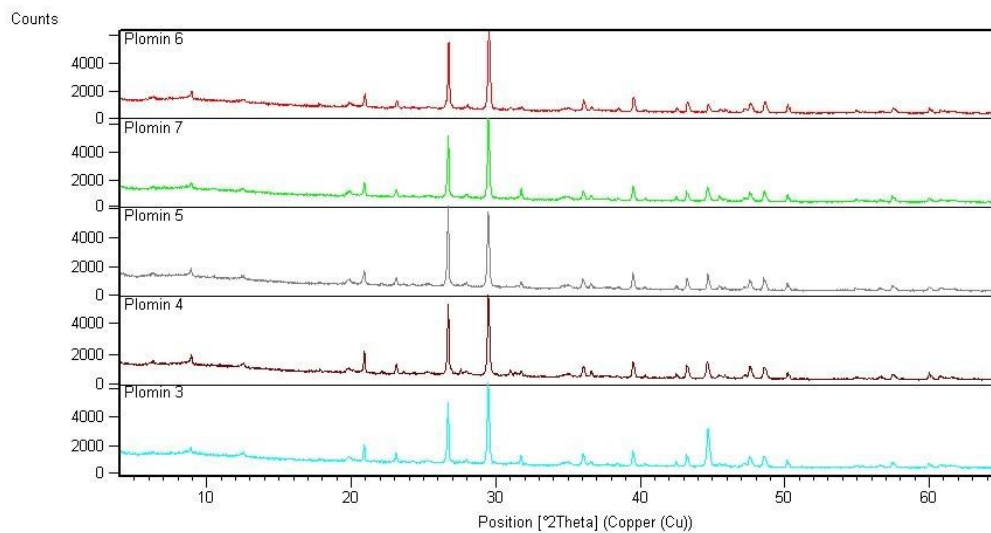


SLIKA 32. Difraktogram uzorka P2.

Uzorci P3 do P7 su po svojim difraktogramima jako slični te će se za njih dati međusobna usporedba difraktograma (slika 34) te jedan opisani reprezentativni difraktogram, onaj uzorka P3 (slika 33). Uzorci se sastoje od glavnih minerala kalcita i kvarca koji prevladavaju te muskovita i halita u nižim udjelima. Međutim opisani reprezentativni uzorak, P3, uz već nabrojane minerale sadrži još i klorit koji se ne može potvrditi bez daljnje analize minerala glina.



Slika 33. Reprezentativni uzorak (P3) za uzorke P3 – P7.



Slika 34. Međusobna usporedba difraktograma uzoraka P3 do P7. Vidi se sličnost u sadržaju minerala, no u uzorku P3 je više prisutan klorit koji je u ostalim uzorcima manje prisutan.

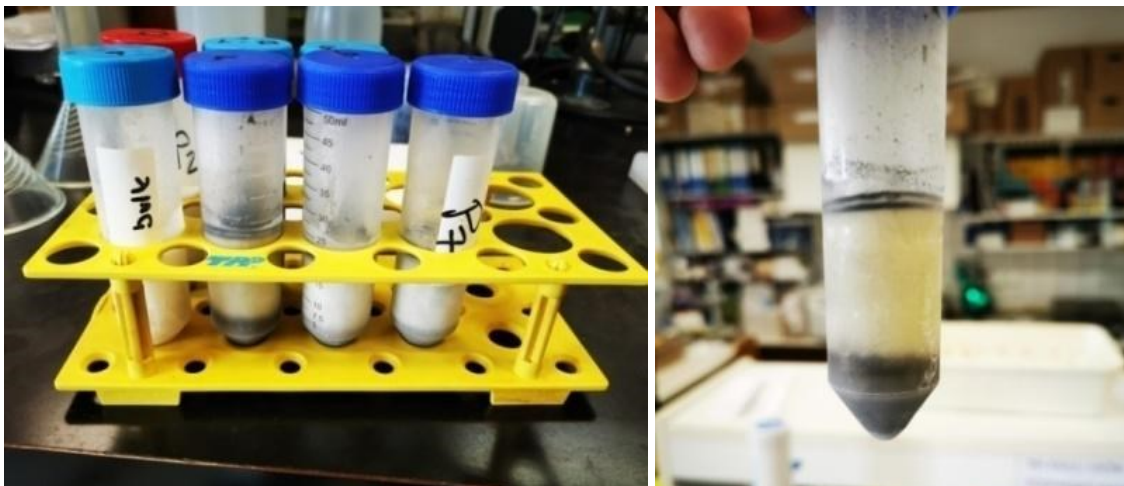
5.5. Rezultati separacije na temelju gustoće s ciljem određivanja antropogenog opterećenja

Pomiješani uzorci frakcija 1-2 mm, 2-4 mm te >4 mm i uzorci sirovog, tj. osnovnog materijala tretirani su otopinama klorovodične kiseline (HCl) i vodikovog peroksida (H₂O₂) kako bi se uklonila karbonatna komponenta i organska tvar iz uzorka. Nakon tretiranja otopinama, filtriranja, sušenja i vaganja uzorci su pomiješani sa SPT otopinom specifične gustoće (slika 35.a). Nakon centrifuge, filtriranja preko bijele vrpce destiliranom vodom, od uzoraka je odvojena laka frakcija (mikroplastika i ugljena prašina te razne nečistoće) (slika 35.b) kojima je masa snimljena analitičkom vagom. Mase su izražene u tablici 5.4.

Tablica 5.4. Mase lake frakcije izdvojene iz uzorka filtracijom preko bijele vrpce.

Uzorak	Masa lake frakcije unutar sume frakcija >1 mm (g)	Masa lake frakcije unutar sirovog materijala (g)
P1	0,01	-
P2	0,003	-
P3	0,005	0,033
P4	0,005	0,053
P5	0,003	0,009
P6	0,003	0,048
P7	0,005	0,017

Promatrajući tablicu 5.4. sa količinom lake frakcije iz uzoraka da se primjetiti da je količina lake frakcije u uzorcima P1 do P7 jako mala te im količina varira od 0,003 g pa do 0,01 g. Među sirovim sedimentom lake frakcije u uzorcima P1 i P2 nema dok u uzorcima P3 do P7 varira od između 0,009 g pa do 0,053 g.



Slika 35. a) Kivete nakon frizera sa zaleđenom SPT otopinom i uzorcima.

b) Kiveta u kojoj je vidljiva separacija lake od teže frakcije.

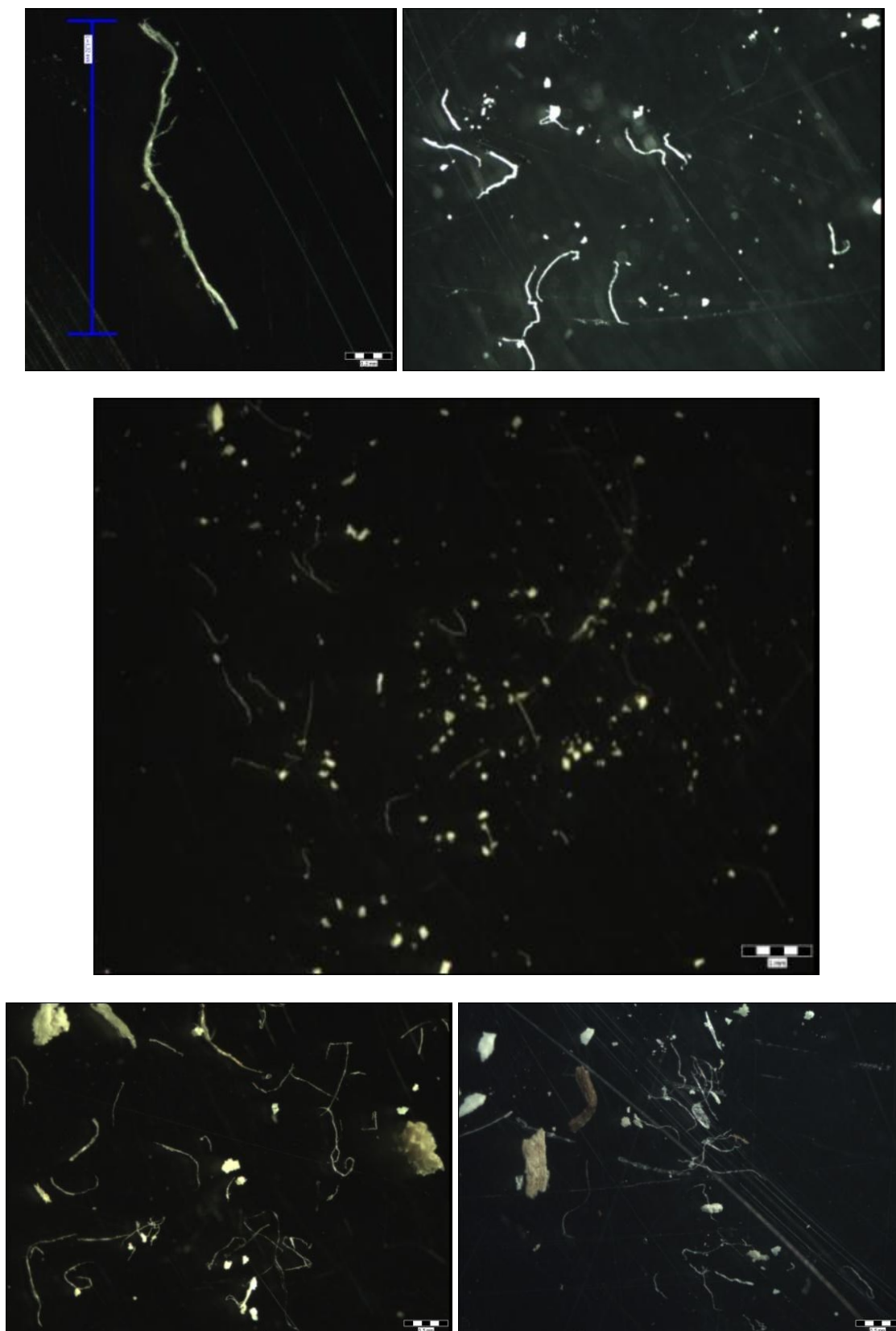
5.6. Snimanje fragmenata lake frakcije mikrofotografijom

Kao što je prije napomenuto, za potrebe identifikacije lake frakcije ostale na površini SPT otopine korištena je istraživačka lupa Zeiss sa digitalnim sučeljem za snimanje mikrofotografija. Slikanje je obavljeno putem programa QuickPHOTO CAMERA 2.3. Slikanjem frakcija pod lupom, moglo se primijetiti da je organska tvar donekle uklonjena, ali ne u potpunosti.

5.6.1. Fragmenti unutar uzoraka frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm

Sintetičke niti

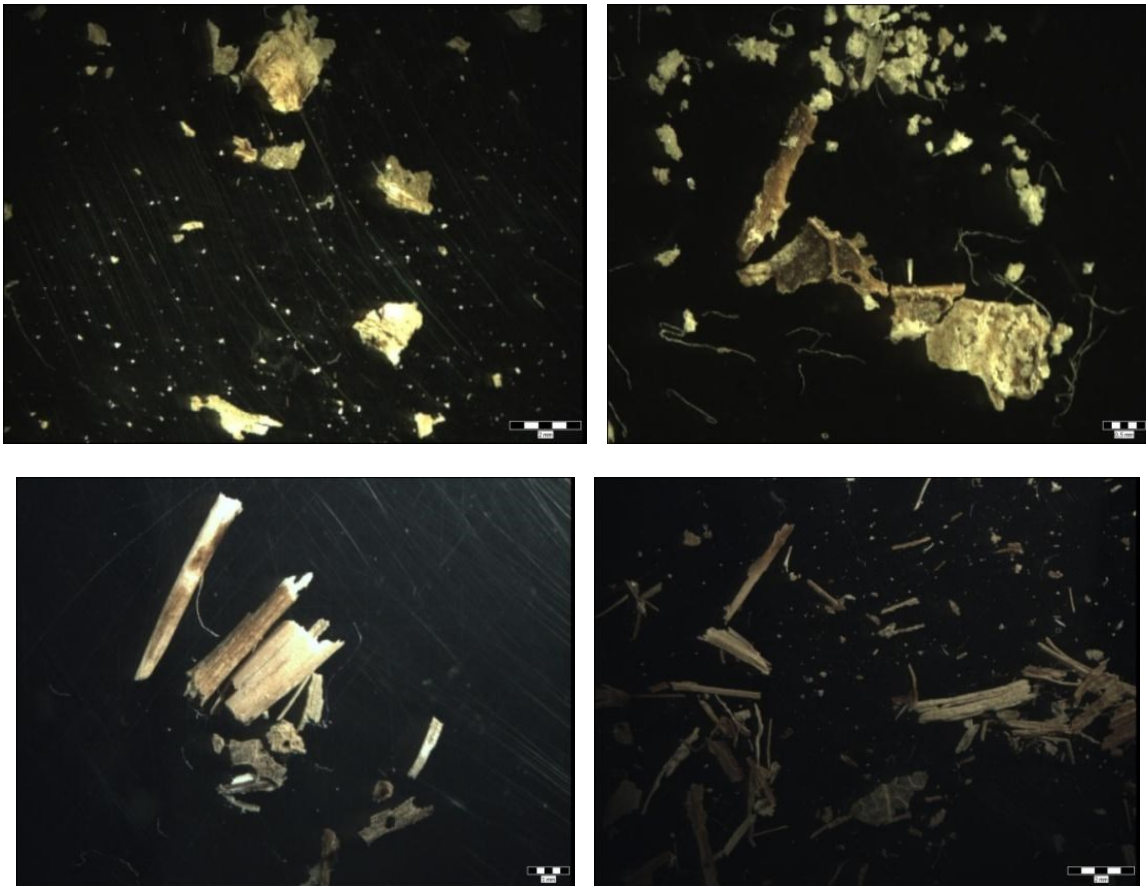
U svakome od uzoraka (P1 – P7) pronađene su sintetičke niti (slika 36) koje spadaju među najčešću mikroplastiku. Te niti su izmjerene (prosječna dužina im je oko 1 mm) te su označene za daljnju analizu FTIR metodom.



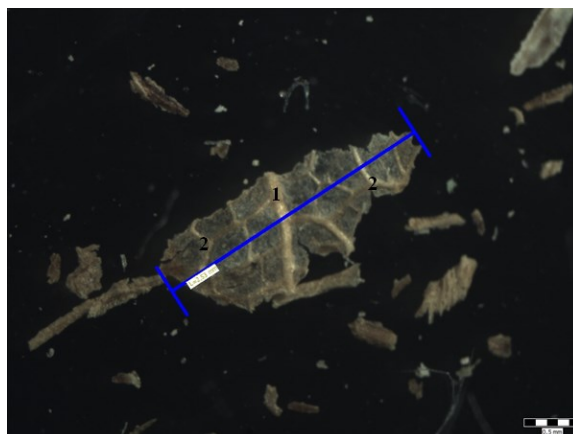
Slika 36. Sintetičke niti pronađene u uzorcima.

Organski ostaci

Uz sintetičke niti, svaki od uzoraka također se sastojao i od organskih ostataka (slika 37) zaostalih nakon tretiranja otopinama vodikovog peroksida i klorovodične kiseline. Najspecifičniji ostatak pronađen je u uzorku P7. Radi se o ostatku lista kojem se vidi srednja (primarna) vena te par sekundarnih vena (slika 38). Uzorci su također pripremljeni za daljnju analizu FTIR metodom.



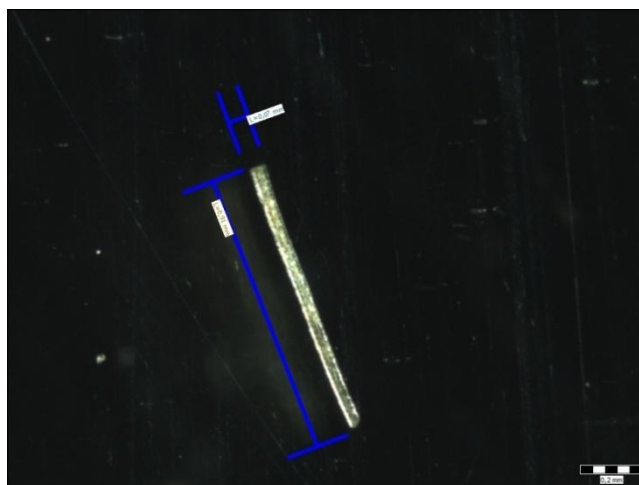
Slika 37. Organski ostaci pronađeni u uzorcima.



Slika 38. Ostatak lista, duljine 2,53 mm sa vidljivom srednjom (primarnom) venom (1) i par manjih sekundarnih vena (2).

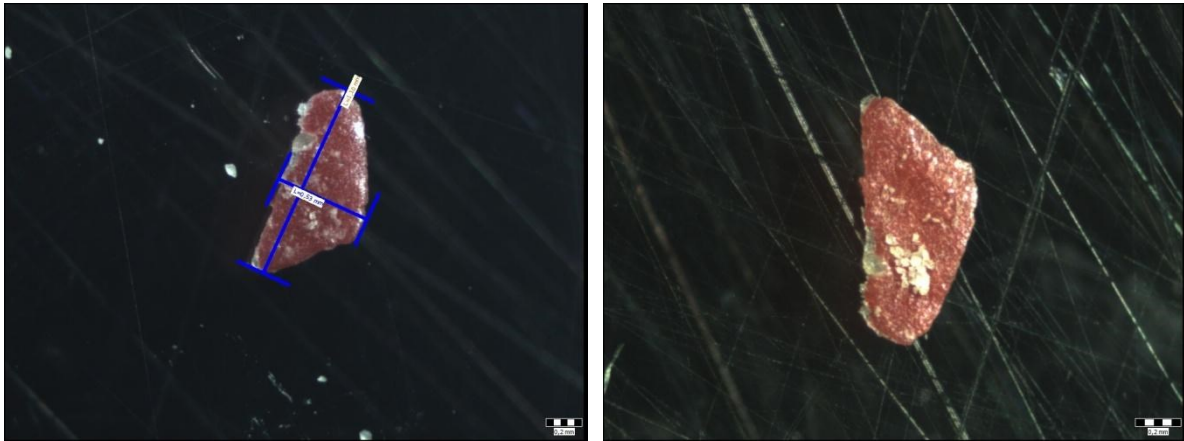
Sintetički fragmenti

Unutar uzorka P4 pronađen je duguljasti fragment (slika 39). Neobičnost fragmenta (naoko vidljiva razlika sa prirodnim fragmentima) da naslutiti da se radi o sintetičkom porijeklu. Fragment je dužine 0,91 mm, a širine samo 0,07 mm. Uzorak je također pripremljen za daljnju analizu FTIR metodom.



Slika 39. Duguljasti fragment nađen u uzorku P4.

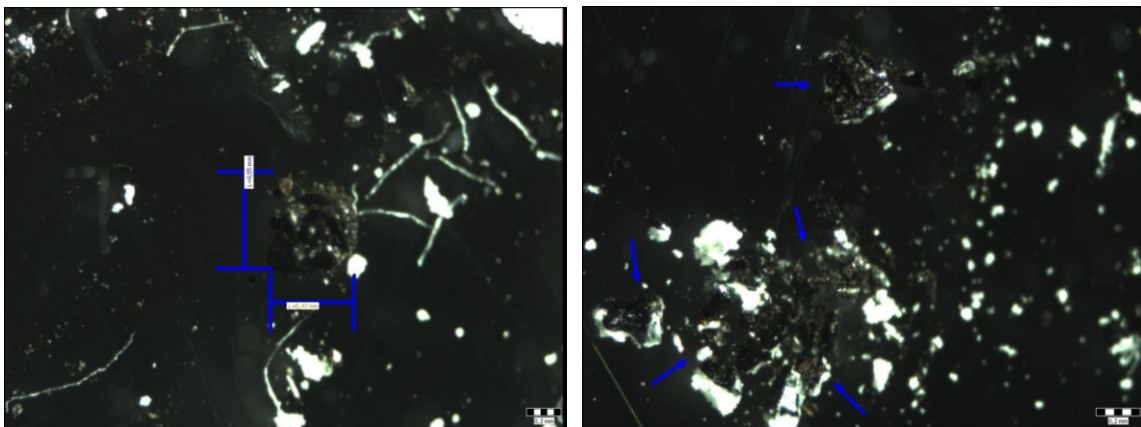
Fragment (slika 40) pronađen u uzorku P6 također naslućuje na sintetičko porijeklo. Radi se o fragmentu crvene boje dužine 1,10 mm i širine 0,53 mm. Nadalje, provedena je FTIR analiza.



Slika 40. Fragment crvene boje pronađen u uzorku P6.

Tamni fragmenti

Unutar uzoraka P1 i P2 pronađeni su sitni tamni fragmenti (slika 41) koji podsjećaju na ugljen. Fragmenti su u prosjeku širine 0,55 mm te širine 0,45 mm. Njihovo porijeklo i vrsta da se povezati sa blizinom TE Plomin koja koristi ugljen u svojem radu. Daljnjom FTIR analizom vršena je usporedba sa tipom ugljena kako bi se taj tip povezao sa možebitnim izvorom (TE Plomin).

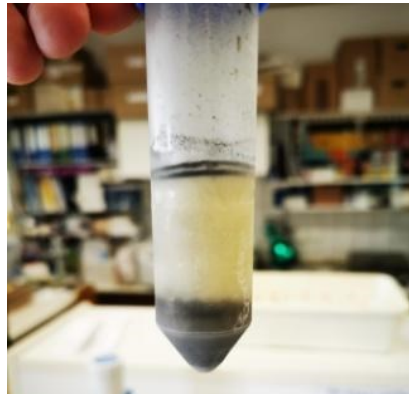


Slika 41. Tamni fragmenti pronađeni u uzorcima P1 i P2.

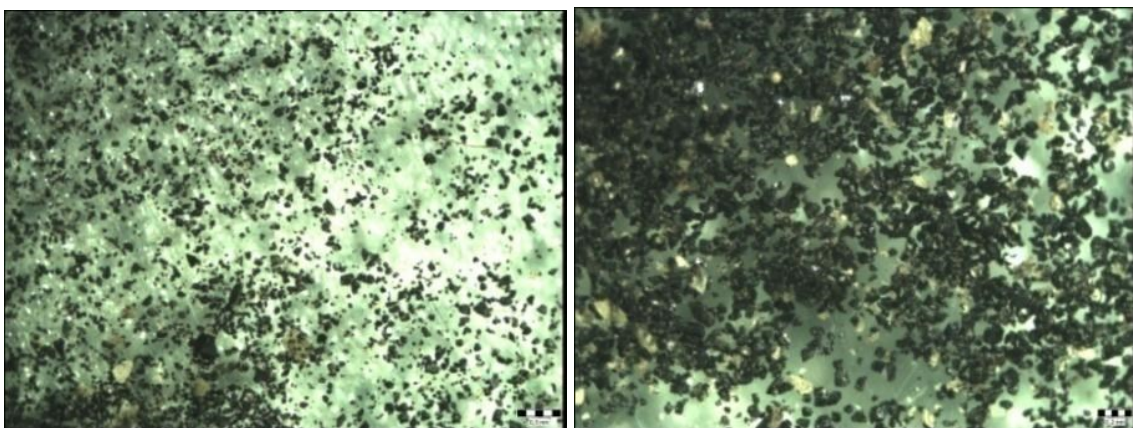
5.6.2. Fragmenti unutar uzoraka sirovog, tj. ostalog materijala

Fragmenti ugljene prašine

Da se radi o nekoj neobičnoj čestici dalo se naslutiti odmah prilikom prvog vizualnog pregleda kiveta sa odvojenim frakcijama (slika 42). Laka frakcija je bila tamno crne boje, a nakon sušenja osjetio se blagi, ali karakteristični miris ugljena. Taj crni talog pronađen je u lakim frakcijama svih uzoraka sedimenata osim među uzorcima P1 i P2 koji nisu sadržavali laku frakciju. Daljnjom inspekcijom lakih frakcija ispod lupe ustanovljeno je da je taj crni talog lake frakcije možebitna ugljena prašina (slika 43), no da bi se to i potvrdilo uzorci su analizirani FTIR metodom.



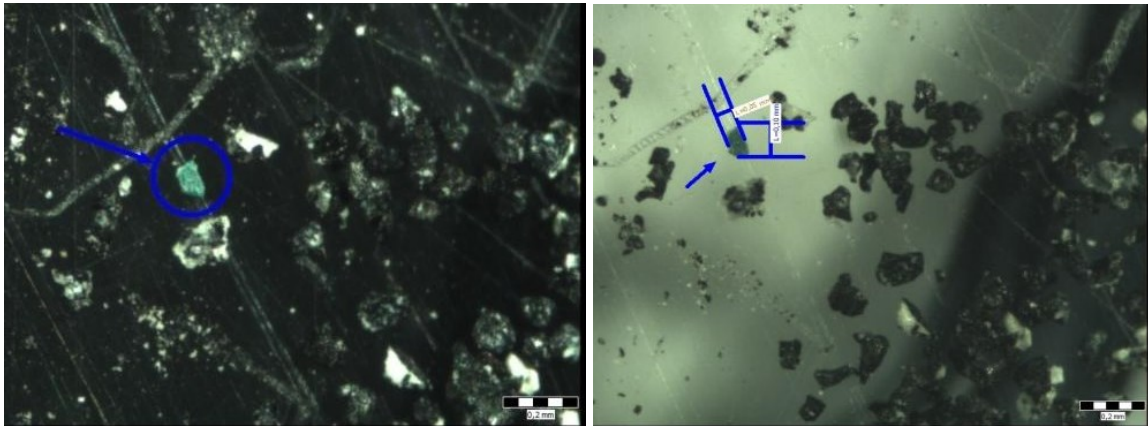
Slika 42. Ugljena prašina među lakom frakcijom na površini kivete.



Slika 43. Ugljena prašina pronađena u lakim frakcijama ostalog materijala (uzorci P3-P7)

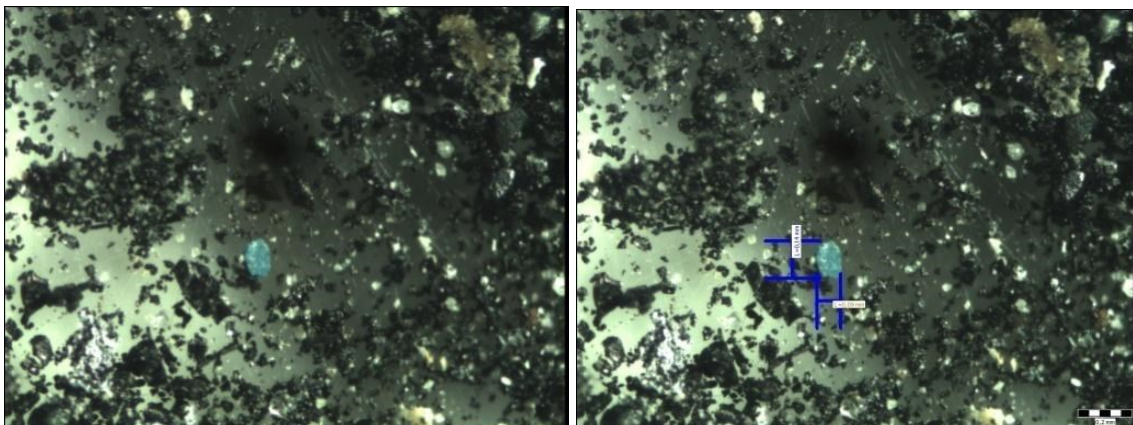
Sintetički fragmenti

Promatranjem lakih frakcija unutar sirovog, tj. ostalog uzorka osim ugljene prašine maloprije spomenute pronađeno je i par fragmenata sintetičkog porijekla. Prvi sintetički fragment pronađen je u uzorku P5, zelene je boje, širine 0,05 mm, dužine 0,1 mm (slika 44).



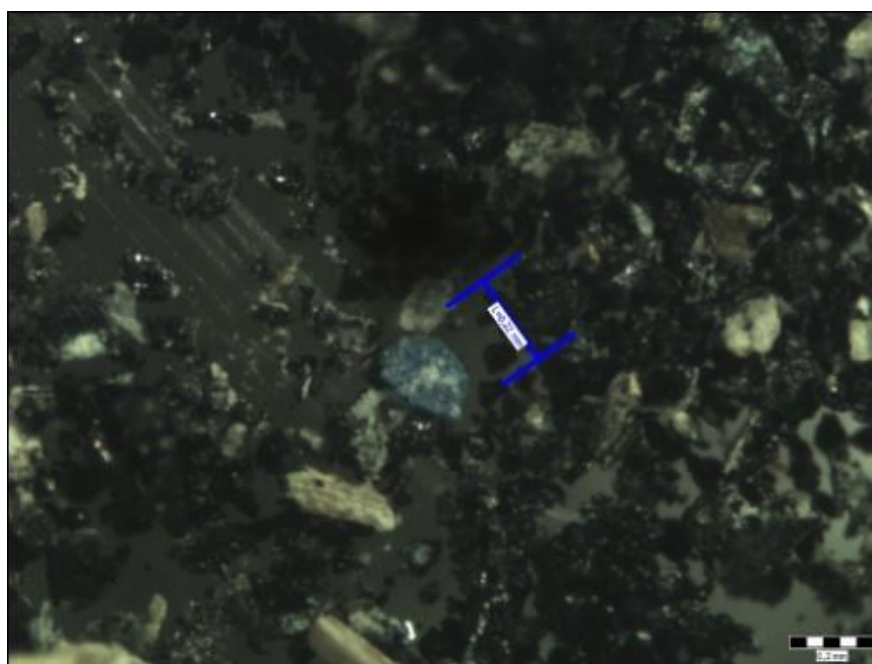
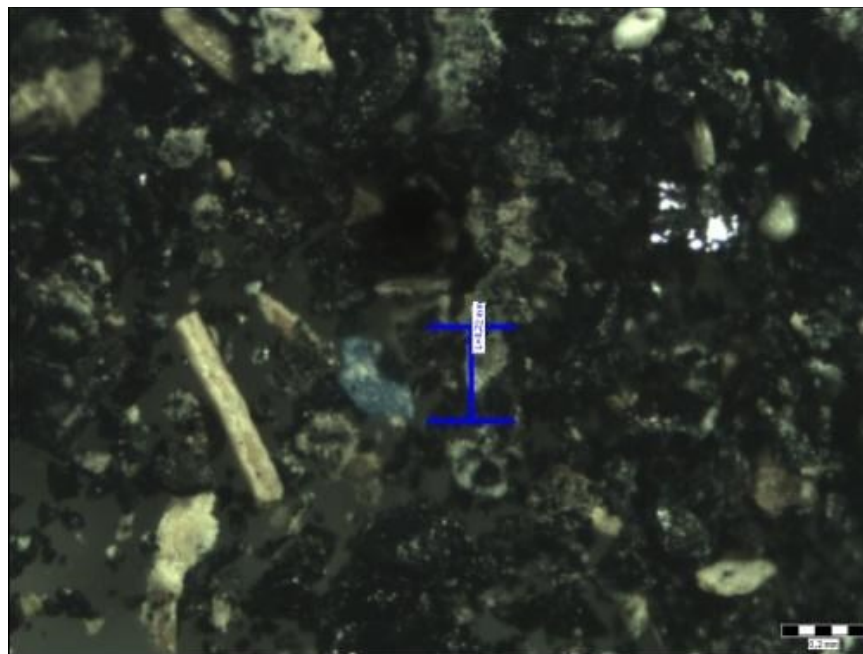
Slika 44. Zelene fragment pronađen u uzorku P5.

Drugi sintetički fragment pronađen je u uzorku P6, plavi fragment (slika 45) dužine je 0,14 mm, a širine 0,09 mm.



Slika 45. Plavi fragment pronađen u uzorku P6.

Treći sintetički fragment pronađen je u uzorku P7. Plavi fragment (slika 46) dužine je 0,22 mm. Na izdvojenim česticama provedena je FTIR analiza.



Slika 46. Plavi fragment pronađen u uzorku P7.

5.7. Rezultati FTIR-a

FTIR-om je analizirano ukupno 20 uzorka. Uz pomoć literature i dostupnih baza podataka FTIR spektara identificirane su analizirane čestice (ZHANG i sur., 2015; JUNG i sur., 2018).

5.7.1. Rezultati FTIR analize uzoraka frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm

Od ukupno 20 uzorka koji su analizirani, 12 ih je bilo dio uzoraka frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm. Tih 12 uzoraka grupirano je u 5 grupa:

- (1) Usporedba niti iz uzoraka P5-P7;
- (2) Usporedba organskih ostataka;
- (3) Ugljen iz uzoraka P1 i P2;
- (4) Fragment iz uzorka P4 i
- (5) Fragment iz uzorka P6.

Usporedba niti iz uzoraka P5-P7

Sintetičke niti koje su pronađene u uzorcima od P5 do P7 pojedinačno su analizirane te su međusobno uspoređene. Zbog sličnosti u dobivenim spektrogramima, oni su uspoređeni međusobno, a i sa bazom podataka (JUNG i sur., 2018)(tablica 5.5).

Rezultati su se podudarali sa sintetičkim spojem polietilen niske gustoće (*engl. Polyethylene LD*) ili kraće LDPE. To je termoplastični poliolefin, tj. reciklirajuća plastika koja se, zbog svoje čvrstoće i fleksibilnosti, najčešće koristi za izradu vrećica za samoposluživanje (Internet izvor 2).

Tablica 5.5. Usporedba položaja vrpca sintetičkih niti iz uzoraka P5, P6 i P7 s položajima vrpca polietilena niske gustoće u bazi podataka (JUNG i sur., 2018).

Sintetičke niti P5 (cm ⁻¹)	Sintetičke niti P6 (cm ⁻¹)	Sintetičke niti P7 (cm ⁻¹)	Polietilen niske gustoće (Jung i sur., 2018) (cm ⁻¹)
2934	2918	2912	2958
2801	2742	2813	2763
1628	1594	1619	1610
1478	1501	1493	1482
805	873	865	881
773	764	782	762

Usporedba organskih ostataka

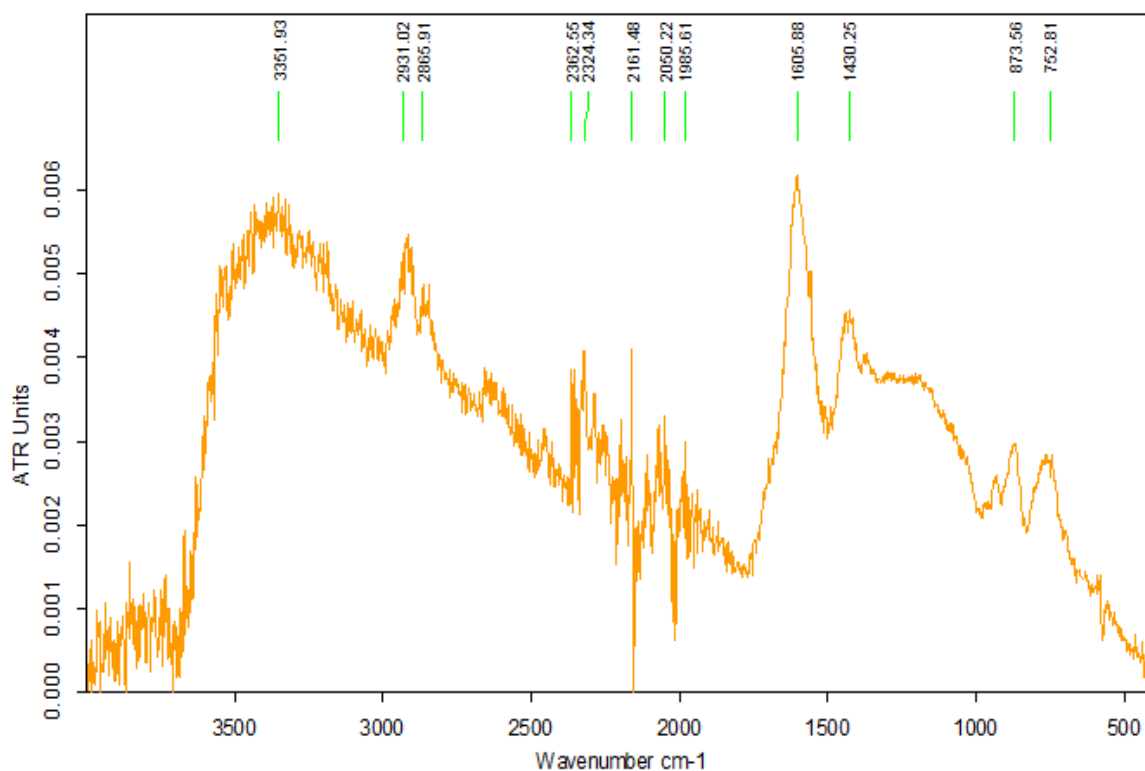
U većini uzoraka ostalo je nešto organske tvari zaostale nakon tretiranja vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom. FTIR analizom 5 organskih ostataka, dobiveni intenziteti vrpca (tablica 5.6.), daju podudaranje sa radom ZHOU i sur. (2014) u kojem te vrpce dodjeljuju 4 tipa funkcionalnih grupa, a to su: lipidi, aromati, peptidi i ugljikohidrati.

Tablica 5.6. Položaj vrpca za uzorke P2, P3, P5, P6 i P7 koji sadrže organske ostatke uspoređeni sa položajem vrpca organskih ostataka analiziranih u radu ZHOU i sur. (2014).

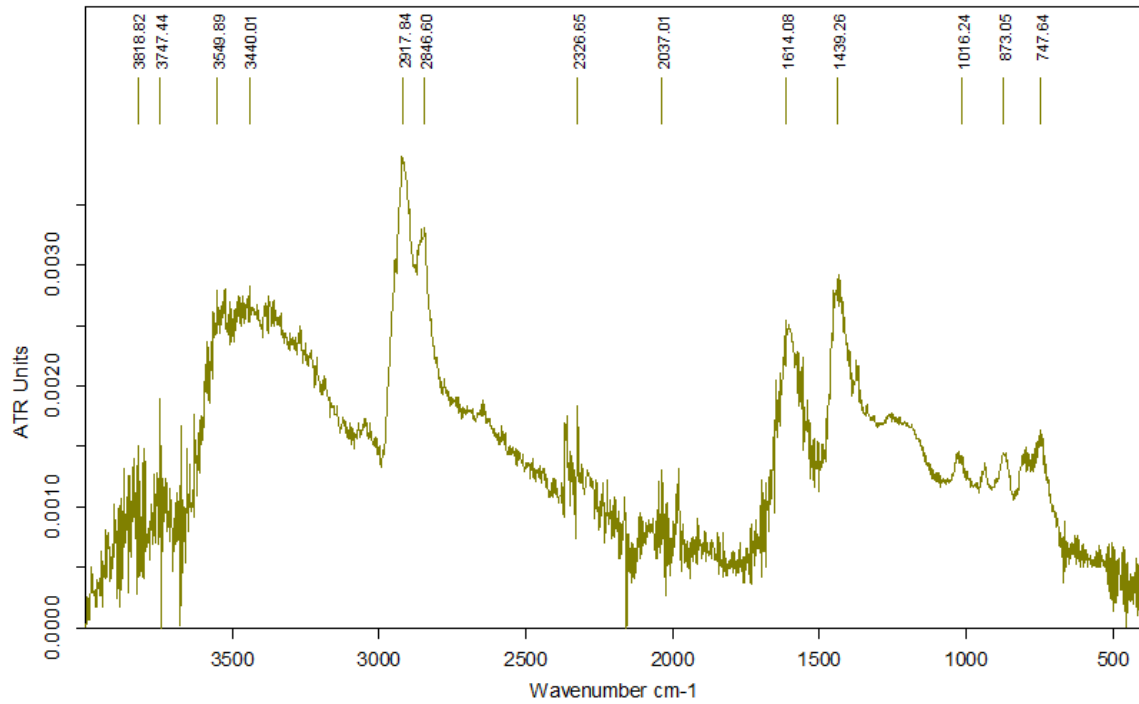
Organski ostaci iz uzorka P2 (cm ⁻¹)	Organski ostaci iz uzorka P3 (cm ⁻¹)	Organski ostaci iz uzorka P5 (cm ⁻¹)	Organski ostaci iz uzorka P6 (cm ⁻¹)	Organski ostaci iz uzorka P7 (cm ⁻¹)	Organski ostaci prema Zhou i sur., 2014 (cm ⁻¹)
2911	2918	2933	2912	2923	2928
1658	1646	1668	1642	1651	1653
1499	1501	1505	1492	1488	1493
1038	1032	1028	1046	1041	1030

Ugljen iz uzoraka P1 i P2

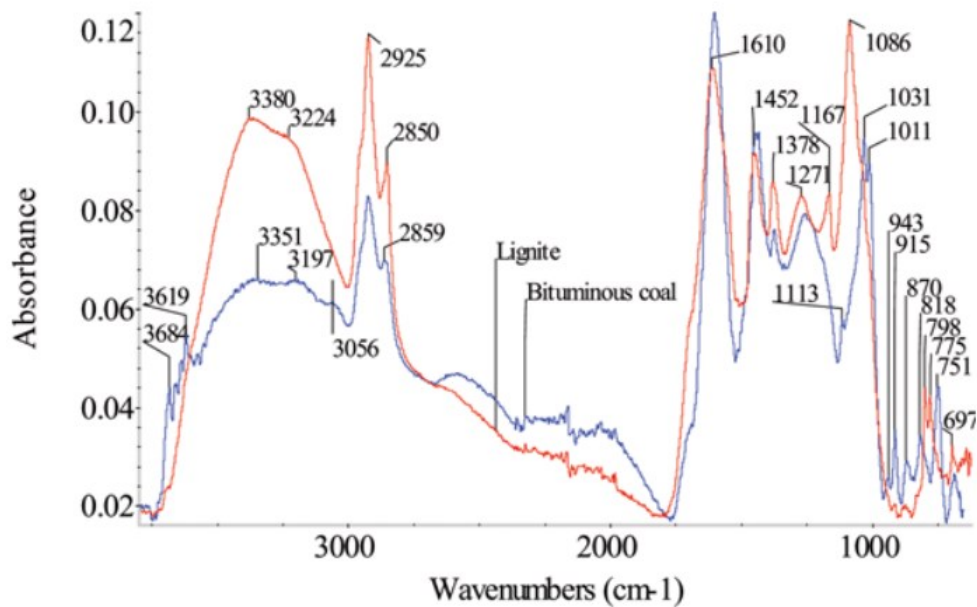
Unutar uzoraka P1 i P2 pronađeni su ugljeni fragmenti koji su podvrgnuti FTIR analizi. Na slici 47 prikazan je spektrogram ugljene čestice iz uzorka P1 dok je na slici 48 spektrogram ugljene čestice iz uzorka P2. Analizom ugljenih fragmenata te usporedbom njihovih spektara (tj. vrpca na položajima: 2931 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 873 cm^{-1} i 752 cm^{-1} za P1 te 2917 cm^{-1} , 2846 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} , 873 cm^{-1} i 747 cm^{-1} za P2) s onima iz rada ZHANG i sur. (2015), moglo se ustanoviti da se radi o lignitu (slika 49). Lignit je meki smeđe-crni ugljen, najmlađi ugljen s vidljivim ostacima matične biljne tvari, katkad s izraženom drvenastom strukturom (Internet izvor 3).



Slika 47. Spektrogram ugljene čestice iz uzorka P1.



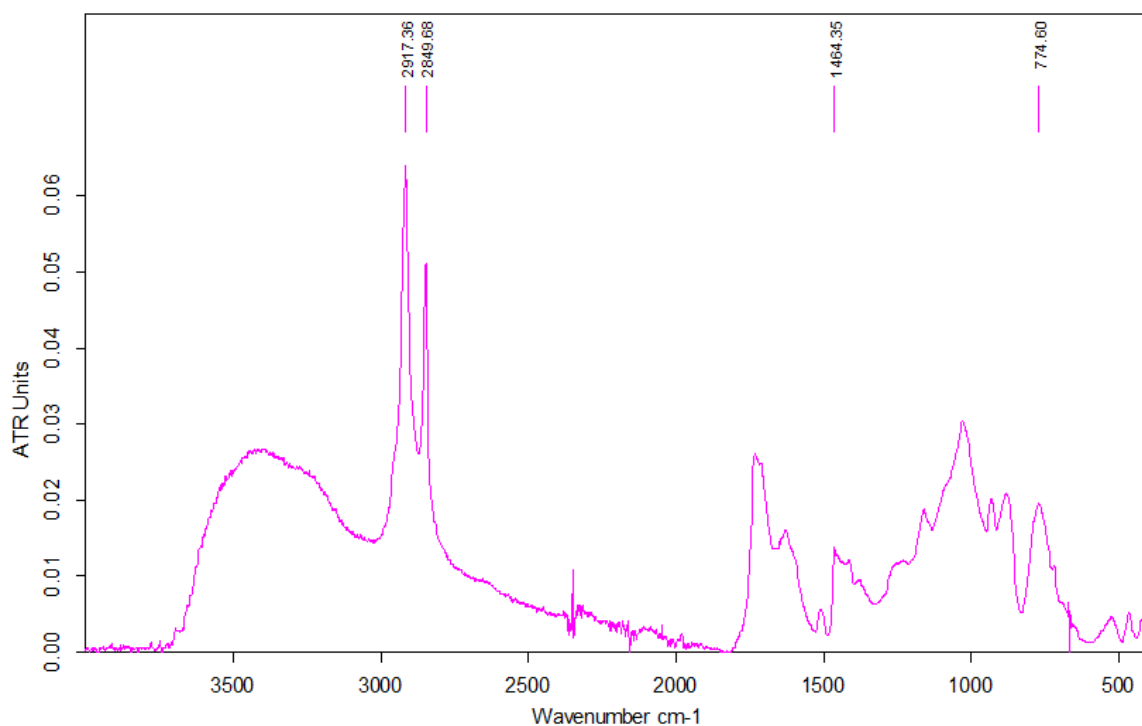
Slika 48. Spektrogram ugljene čestice iz uzorka P2.



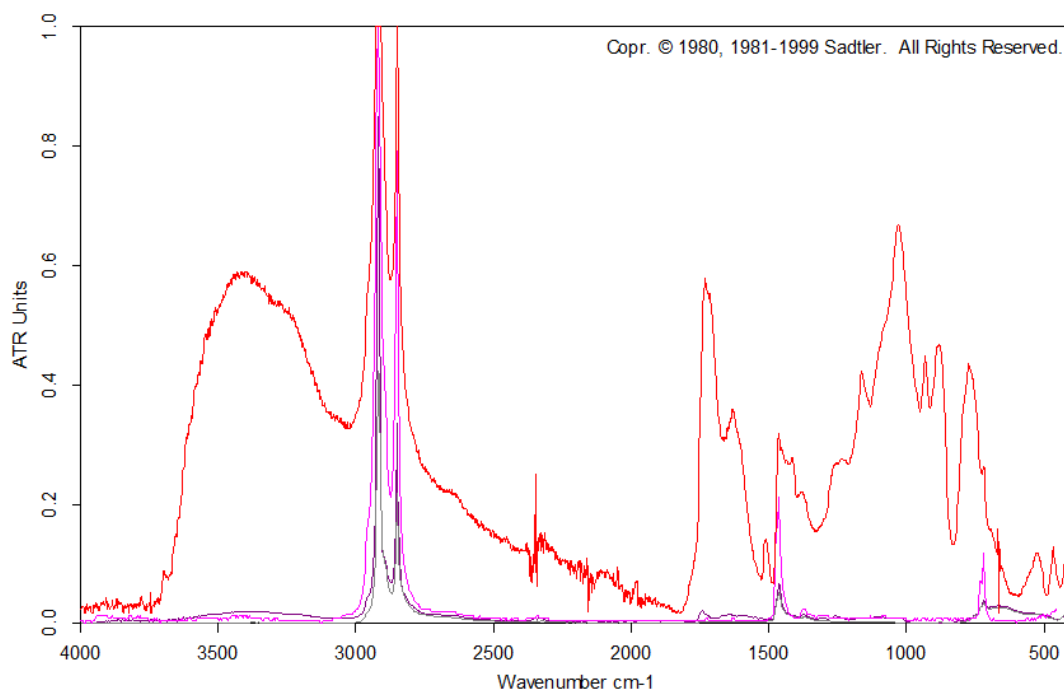
Slika 49. Položaji pojedinih vrpca za lignit i bituminozni ugljen prema ZHANG i sur. (2015).

Fragment iz uzorka P4

Na slici 50 dan je spektar fragmenta pronađenog u uzorku P4. Zatim je njegov spektar uspoređen s bazom podataka, točnije vrpce na položajima 2917 cm^{-1} , 8749 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} i 774 cm^{-1} . Rezultati spektra pronađenog fragmenta podudarali su se sa sintetičkim spojem polietilen niske gustoće (engl. *Polyethylene LD*) ili kraće LDPE (JUNG i sur., 2018)(Slika 51). Kao što je prije spomenuto, radi se o termoplastičnom poliolefinu, tj. reciklirajućoj plastici (Internet izvor 2).



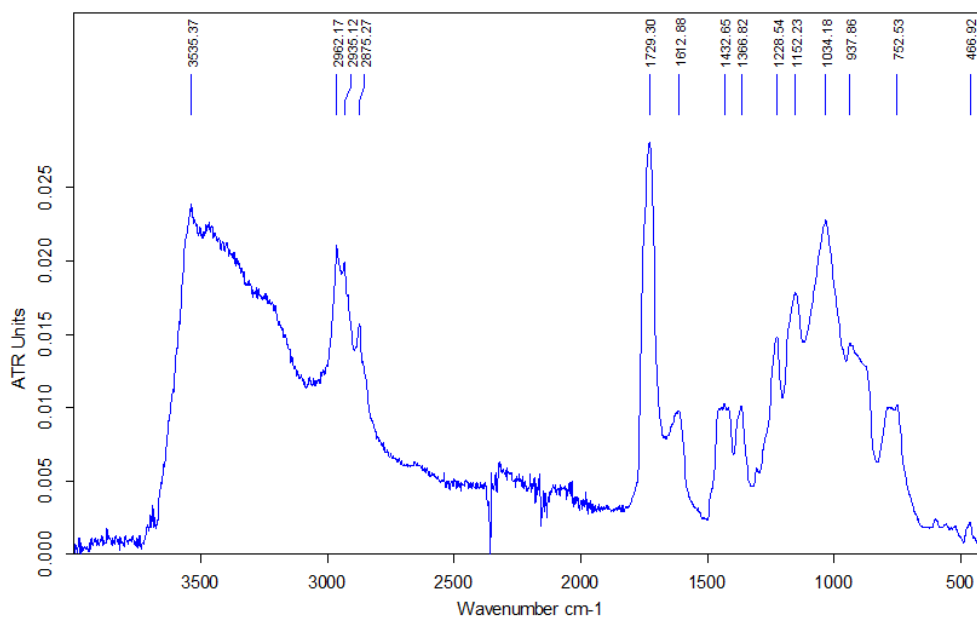
Slika 50. Spektar pronađenog fragmenta u uzorku P4 sa vidljivim položajima vrpca (2917 cm^{-1} , 8749 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} i 774 cm^{-1})



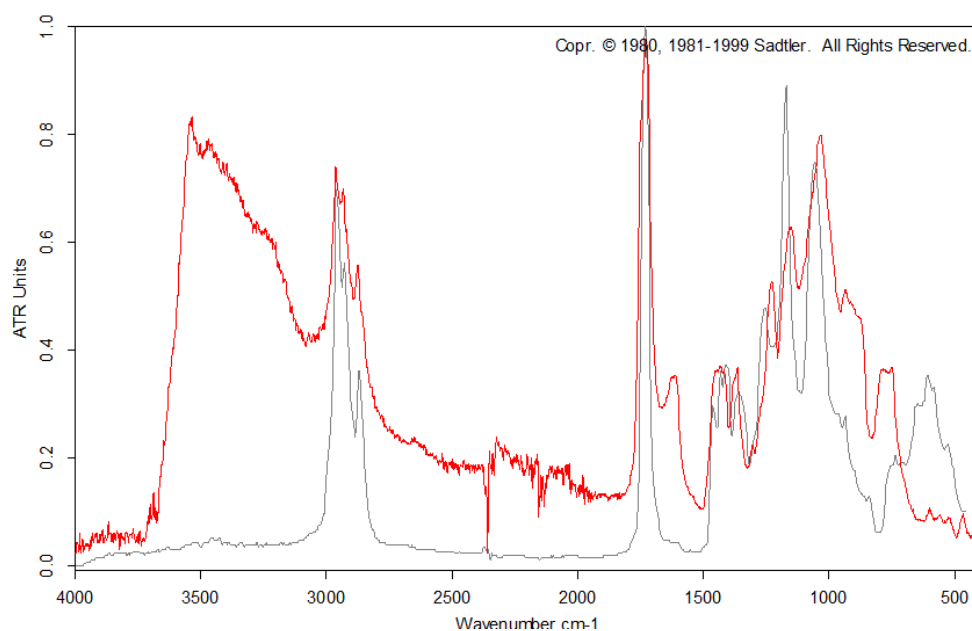
Slika 51. Analiza pronađenog fragmenta uspoređena sa bazom podataka. Podudaranje pojedinih vrpca (2917 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} i 774 cm^{-1}) da naslutiti da je sintetički spoj Polyethylene LD (polietilen niske gustoće) ili kraće LDPE.

Fragment iz uzorka P6

Na slici 52 dan je spektar fragmenta pronađenog u uzorku P6. Kao što je i prije obavljeno za prijašnje pronađene fragmente i za fragment iz uzorka P6 je spektar uspoređen sa bazom podataka (JUNG i sur., 2018), točnije uspoređene su vrpce na sljedećim položajima: 2962 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} . Rezultati spektra pronađenog fragmenta podudarali su se sa sintetičkim spojem PVDC (*engl. Polyvinylidene Chlorides*), tj. poliviniliden-klorid (JUNG i sur., 2018) (slika 53). Radi se o kopolimeru, vrlo sličnom PVC-u, koji se teško reciklira te se koristi u raznim pakiranjima, uglavnom za hranu i lijekove kao završni film za zaštitu (EMBLEM, 2012).



Slika 52. Spektar fragmenta pronađenog u uzorku P6.



Slika 53. Analiza pronađenog fragmenta uspoređena sa bazom podataka. Podudaranje pojedinih vrpca (2962 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1034 cm^{-1}) ukazuje da je sintetički spoj PVDC (engl. Polyvinylidene Chlorides), tj. poliviniliden-klorid.

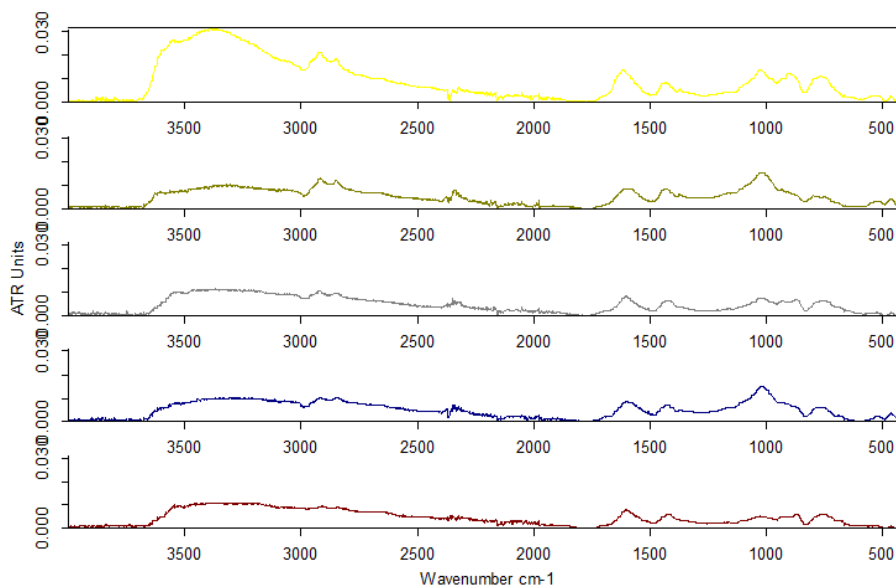
5.7.2. Rezultati FTIR analize uzoraka sirovog, tj. ostalog materijala

Kao što je prije napomenuto, od ukupno 20 uzorka koji su analizirani, 12 ih je bilo dio uzoraka frakcija >1 mm (suma frakcija 1-2 mm, 2-4 mm i >4 mm). Ostalih 8 uzorka pripadaju sirovom (ostalom) materijalu. Tih 8 uzoraka izdvojene lake frakcije svrstano je u 2 grupe:

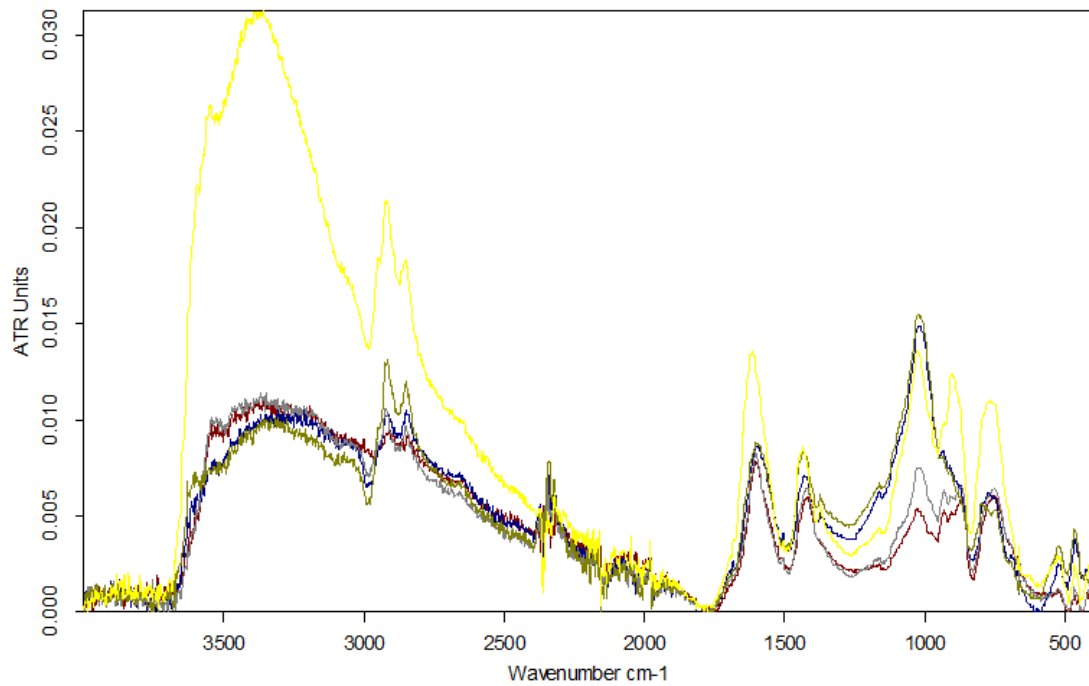
- (1) Uzorci ugljene prašine i
- (2) Nepravilni fragmenti.

Uzorci ugljene prašine

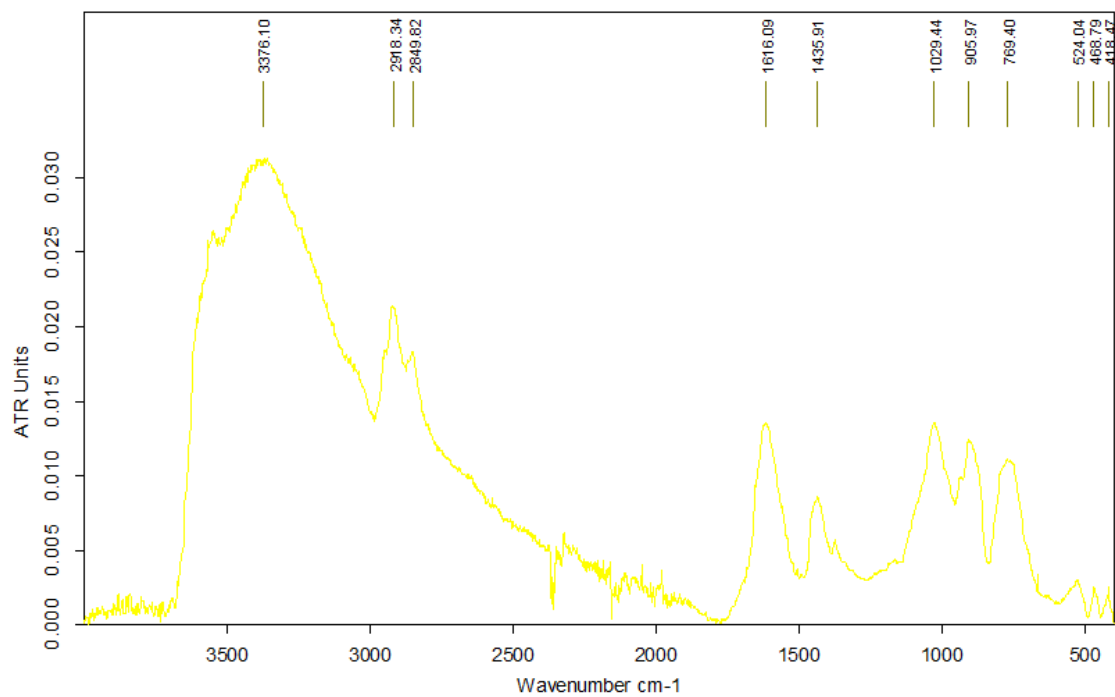
U ovu grupu spada 5 od ukupno 8 uzoraka. Svih 5 uzoraka pripada česticama ugljene prašine. Njihove međusobne usporedbe spektrograma dane su u slici 54. Na prvi se pogled vidi da su spektri vrlo slični (položaji vrpca: 2850 cm^{-1} , 2809 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} i 1115 cm^{-1}) (slika 55) no spektar uzorka P3 (slika 56) ima manje odstupanje. Točnije, odstupanje u položaju vrpca na mjestima: 3376 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} , 1616 cm^{-1} , 905 cm^{-1} i 769 cm^{-1} . Uspoređujući te položaje vrpca s položajima iz rada ZHANG i sur. (2015), utvrđena je sličnost s onim kod lignita (za uzorak P3) i bituminoznog ugljena (za ostale uzorke, P4 - P7) (slika 49).



Slika 54. Međusobna usporedba spektara uzoraka P3 do P7.



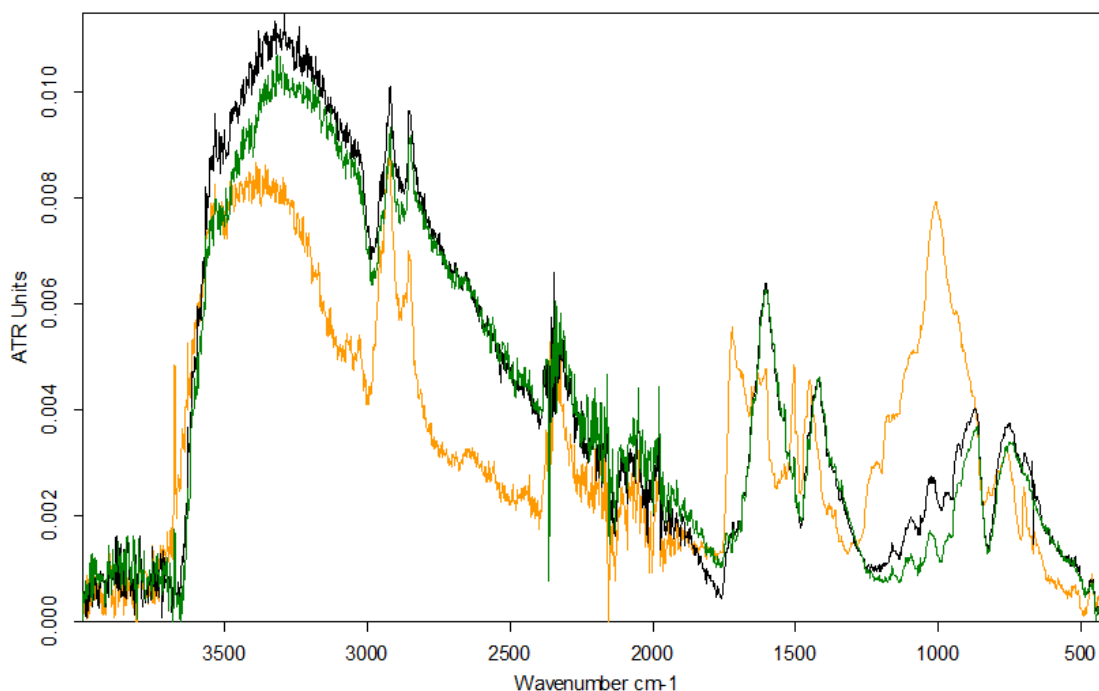
Slika 55. Preklapanje spektra uzoraka P3 – P7 te vidljivo odstupanje spektra uzorka P3 od ostatka uzoraka.



Slika 56. Spektrogram uzorka P3.

Neppravilni fragmenti

FTIR analiza 3 sintetička uzorka pronađena u uzorcima P5, P6 i P7 dala je međusobno podjednake spektrograme (slika 57). Spektri su uspoređeni sa bazom podataka (tablica 5.7.) te su rezultati spektra pronađenih fragmenata dali podudaranje sa sintetičkim spojem polipropilen (*engl. polypropilen*) ili kraće PP (JUNG i sur., 2018). Riječ je termoplastici načinjenoj od kombinacije propilen monomera. Koristi se pretežito za izradu spremnika, posuda, boca koje se mogu sterilizirati, ploča, prozirnih folija i sl., a kao tekstilno vlakno posebice za mrežaste izrađevine i užad. Danas je jedna od najčešće proizvedenih plastika na svijetu (Internet izvor 4).



Slika 57. Međusobno preklapljeni spektrogrami FTIR analize 3 sintetička uzorka pronađenih u uzorcima P5 (plavo), P6 (zeleno) i P7 (narančasto).

Tablica 5.7. Usporedba položaja vrpca fragmenata s položajima vrpca sintetičkog spoja polipropilena iz literature JUNG i sur. (2018).

Fragment iz P5 cm ⁻¹	Fragment iz P6 cm ⁻¹	Fragment iz P7 cm ⁻¹	Polipropilen (Jung i sur., 2018) cm ⁻¹
2920	2926	2917	2901
2849	2853	2852	2835
1607	1608	1506	1620
1418	1452	1419	1462
867	874	1013	908

6. RASPRAVA

Rječica Boljunčica je do tridesetih godina 20. stoljeća tekla do jezera u današnjem Čepićkom polju koje je otjecalo u rijeku Rašu. Međutim, nakon što je 1932. godine prokopan oko 4550 metara dugi hidrotunel za odvodnju vode prema zaljevu, jezero je isušeno i tlo, tj. sediment (bivše jezersko dno) postaje pogodno za biljnu proizvodnju. Uz vodu, drenažni tunel odvodio je i sediment te tada započinje intenzivnija sedimentacija unutar zaljeva. Transport sedimenta djelomično je zaustavljen izgradnjom brane Letaj 1970. godine, no on je postojan i danas (OREŠČANIN i sur., 2009).

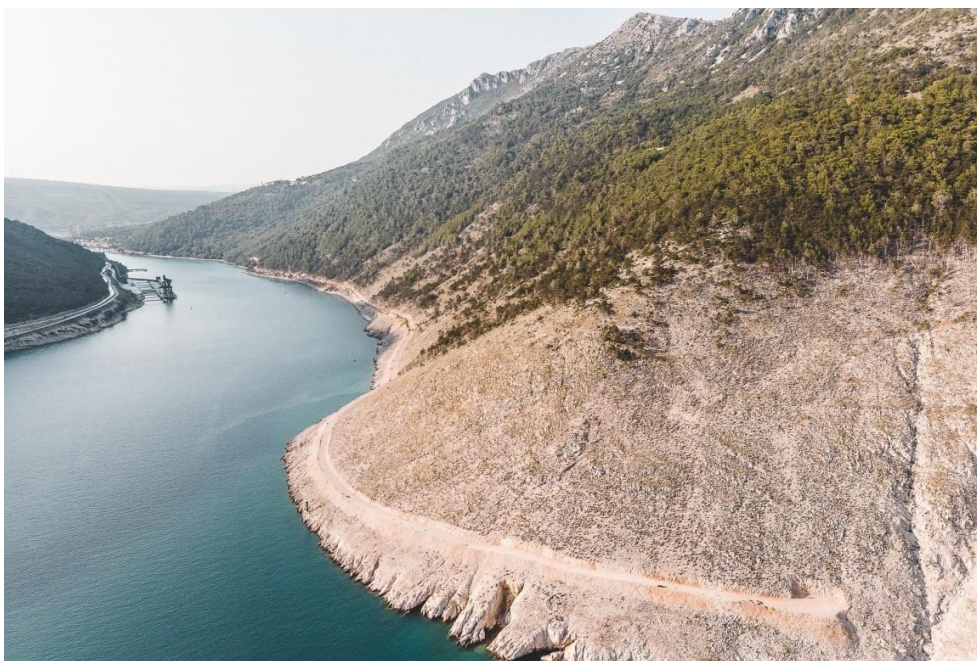
Prva opisana karakteristika je boja sedimenta. Boja je jedan od važnijih parametara, iako subjektivan, jer je njegovo određivanje moguće različito interpretirati, koji često ukazuje na svojstva promatranog materijala. Prvim pogledom uzoraka može se pretpostaviti sastav, koji minerali prevladavaju te vrsta okoliša. Tu se odmah dalo primjetiti da 5 uzoraka ima jednako opisanu boju, zelenkasto sivkasto različitih nijansi što upućuje na dominantno karbonatni sastav (sivkasta boja) sa primjesom organskih tvari (tamnija boja). Jedan uzorak ima opis maslinasto smeđe boje što upućuje na visoki sadržaj Fe i Al oksida i hidroksida dok uzorak P1 sačinjava šljunak i ne ulazi u proces raspoznavanja boja prema Munsellovom atlasu boja.

Trend 5 sličnih (P3 – P7) i 2 različita uzorka (P1 i P2) nastavio se i u rezultatima granulometrijske analize. Uzorcima P1 i P2 prevladavaju frakcije veće od 0,063 mm (uzorak P1 je klasificiran kao pjeskoviti šljunak, uzorak P2 kao pijesak), dok u uzorcima P3 – P7 prevladavaju frakcije manje od 0,063 mm (uzorci P4 i P7 kao pjeskoviti prah, dok su uzorci P3, P5 i P6 klasificirani kao prah).

Dobiveni rezultati granulometrijske analize pokazuju da se na morskome dnu, gledajući uzorke duboko unutar zaljeva, nalaze sitnozrnati muljeviti sedimenti.

Granulometrijske karakteristike sedimenta P3 do P7 ukazuju na miran okoliš taloženja te da su izvorišne stijene građene od sitnozrnatih čestica što je u skladu s OGK šireg područja istraživanja. Naime, iz OGK se vidi da ima lapora iz eocenskog fliša, koji bi mogao biti izvorišna stijena (EKONERG, 2011).

Ostala 2 uzorka sedimenta, P1 i P2, uzorkovana u djelu zaljeva bližem otvorenom moru, tj. Kvarnerskom zaljevu, imaju različite karakteristike. Moguće je da je riječ o antropogenom utjecaju. Godine 2011. tvrtka EKONERG d.o.o. je u svojoj studiji odredila granulometrijski sastav dubljih uzoraka (do 24 cm) te je on duž zaljeva karakteriziran kao sitnozrnati muljeviti sediment, što može potkrjepljuje da je riječ o antropogenom utjecaju. Naime, 2017. godine, je izgrađena tzv. Plominska šetnica uz samo more (slika 58), dužine oko 3 km. Tijekom izgradnje, dio materijala (stijena) je završio u moru te je mogao utjecati na sastav uzorkovanog sedimenta i time ukazuje na antropogeni utjecaj prouzrokovan unosom materijala i stijena pri izgradnji.



Slika 58. Šetnica uz more Plominskog zaljeva izgrađena 2017. godine (internet izvor - slika 58)

Da je riječ o antropogenom utjecaju ukazuju i rezultati udjela karbonatne komponente u uzorcima. Naime, u uzorku P1 udio karbonatne komponente iznosi 48,5%, a u uzorku P2 on je samo 3,75%. No u ostalih 5 uzoraka izmjeren je podjednak udio karbonatne komponente, 20,75% - 21,5%.

Navedeno je u skladu s rezultatima XRPD analize koja je pokazala da su glavni sastojci u uzorkovanim sedimentima Plominskog zaljeva kvarc i karbonatni mineral kalcit. U uzorku P1 glavni i najdominantniji sastojak je kalcit, nakon kojeg u manjim količinama slijedi kvarc. Uzorak P2 također se sastoji od minerala kvarca i kalcita, no za razliku od uzorka P1 u uzorku P2 dominantni mineral je mineral kvarc dok se kalcit nalazi u tragovima. Uzorci P3 do P7 međusobno su slični te se sastoje od glavnih minerala kalcita i kvarca koji prevladavaju u podjednakim koncentracijama. Rezultati su usporedivi s rezultatima istraživanja tvrtke EKONERG iz 2011. godine. Navedena studija navodi kvarc i kalcit kao glavne minerale, no uz njih su još registrirani i manji udjeli ilita i kaolinita te tragovi kalijevih feldspata.

Zbog blizine nekadašnjeg Raškog ugljenokopa, Plominski zaljev izabran je za postrojenje TE Plomin, koja je puštena u rad 1970. godine. No, početkom 1990-tih TE Plomin zamjenjuje dotadašnje domaće sirovine – raški ugljen te lignite i smeđi ugljen s uvoznim kamenim ugljenom iz Južnoafričke Republike i Indonezije (MAROVIĆ i sur., 2006).

Od tada se glavni energent, kameni ugljen, nabavlja na svjetskom tržištu i dovozi brodovima do luke posebne namjene Plomin. Radi raznih aktivnosti oko termoelektrane, a i rada samog pogona, analizirani su sedimenti da se odrede moguće čestice ugljena. Analizom ugljenih fragmenata iz uzoraka P1 i P2 te usporedbom njihovih spektara s onima iz rada ZHANG i sur., 2015., moglo se ustanoviti da se radi o lignitu. Analizirajući ugljenu prašinu dobili smo 2 podjednaka, ali u par vrpca različita spektrograma.

Uspoređujući pojedine vrpce spektra sa spektrima iz rada ZHANG i sur. (2015), utvrđena je sličnost s onim kod lignita i bituminoznog ugljena. I lignit i bitumenom bogat ugljen, u obliku ugljene prašine, koristili su se kao pogonsko gorivo za dobivanje pare u radu TE Plomin do 1990-tih godina kada je zamijenjena za uvozni kameni ugljen. Ali osim zamjene goriva, došlo je i do poboljšanja uvjeta za zaštitu od štetnih utjecaja na okoliš, provedena su odgovarajuća rješenja, koja minimaliziraju utjecaj TE na okoliš. Jedan od primjera je u sustavu dopreme ugljena, brodom dovezeni ugljen se pretovaruje zatvorenim brodoiskrcivačem, zatim se ugljen prevozi zatvorenim trakama, a odlaganje na deponij vrši se uz istodobno vlaženje dok se kruti, neizgoreni ostaci zbrinjavaju bez odlaganja na tlo. To je samo par primjera koji su implementirani u rad pogona s ciljem zaštite okoliša.

S tim saznanjem da se zaključiti da je ugljen, tj. ugljena prašina pronađena u sedimentu samo podsjetnik na nekadašnji rad TE. No uz ugljenu prašinu, u lakoj frakciji pronađeni su i sintetički spojevi, tzv. mikroplastika.

Što se tiče zastupljenosti mikroplastike u sedimentu, najviše različitih vrsta polimera može se naći u frakcijama >4 mm, 4 – 2 mm te 2 – 1 mm (ukupno 5 fragmenata te veći broj sintetičkih niti), dok je unutar sirovog, tj. ostalog materijala identificiran jedan tip polimera (ali kao 3 različita fragmenta). Identificirani su, usporedbom spektra sa onima iz baze podataka i literature, spojevi poput polietilena niske gustoće ili kraće LDPE (*engl. Polyethylene LD*), PVDC-a (*engl. Polyvinylidene Chlorides*), tj. poliviniliden-klorid te polipropilena ili kraće PP (*engl. Polypropilene*). Ovakav prikaz količine mikroplastike bio je moguć samo za čestice lake frakcije veće od 1 mm jer su čestice u lakoj frakciji manjoj od 63 µm presitnih dimenzija. Ova analiza obavljena je kako bi se ustanovilo antropogeno opterećenje mikroplastikom na sedimente zaljeva. Potrebno je uzeti u obzir to da niti jedan spektrogram nije pokazao savršeno poklapanje s imenovanom plastikom iz baze podataka. Glavni argument tome može biti razlog da se radi o uzorcima iz okoliša koji su već neko vrijeme u fazi degradacije (SUN i sur., 2020). Nažalost, kada bilo koji oblik mikroplastike jednom uđe u morski okoliš jako teško se uklanja iz njega te je trenutačno gotovo pa nemoguće ukloniti mikroplastiku iz vodenih sustava bez istodobnog utjecanja i poremećivanja funkcioniranja ekosustava.

Ukoliko usporedimo sedimente Plominskog zaljeva, tj. njihovo zagađenje mikroplastikom, gdje je nađeno 5 do 15 čestica po kilogramu uzorka s onim u zaljevu Chabahar u Omanskom moru, Iran, gdje je nađeno 112 do 468 čestica po kilogramu sedimenta (HOSSEINI i sur., 2020) te onima kod Belgijske obale gdje je količina mikroplastike u sedimentu iznosila 390 čestica po kilogramu sedimenta (CLAESSENS i sur., 2011) te onima kod Kine gdje je pronađeno oko 8 720 čestica po kilogramu sedimenta (QIU i sur., 2015) da se zaključiti da zagađenje mikroplastikom u Plominskom zaljevu znatno manje nego u navedenim studijama. No, važno je napomenuti kako se brojevi čestica po kilogramu razlikuju ovisno o lokaciji uzrokovanja, dubini i načinu uzorkovanja te da se uspoređuje mali zaljev Hrvatske sa puno većim geografskim mjestima.

U radu je za potrebe uklanjanja organske tvari i nečistoća korištena otopina vodikovog peroksida, no ona nije uspjela u potpunosti ukloniti organsku tvar i nečistoće iz uzoraka, što se moglo primijetiti pomoću lupe stoga su i ti organski ostaci analizirani. FTIR analizom 5 organskih ostataka, dobiveni intenziteti pikova, daju podudaranje s radom ZHOU i sur. (2014) u kojem te vrpce dodjeljuju 4 tipa funkcionalnih grupa, a to su: lipidi, aromati, peptidi i ugljikohidrati.

Rezultatima analiza prikazan je sastav sedimenta morskog dna duž pravca pružanja Plominskog zaljeva. No uz opisivanje karakteristika samoga sedimenta, on je poslužio i kao ispitno sredstvo za količinu antropogenog opterećenja. Naime, u sedimentima pronađeni fragmenti i čestice ugljene prašine također su analizirane. Kao što je u samome početku napomenuto, masa uzetih uzoraka iznosila je 1,26 kg. Raznim metodama (npr. separacija na temelju gustoće, lupa) iz te početne mase izdvojena je laka frakcija među sirovim, ostalim materijalom i frakcijama >4 mm, 4 – 2 mm te 2 – 1 mm. Njihova ukupna masa nakon izdvajanja iznosila je 0,626 g, točnije 0,05% ukupne mase. S tim saznanjem, reklo bi se da antropogeno opterećenje sedimenta nije značajno. Međutim, stalan donos materijala, tj. sedimenta hidrotunelom, razna ljudska aktivnost u luci, građevinski radovi u luci i oko luke te blizina TE na ugljen mogu utjecati na sastav sedimenta u zaljevu. Stoga bi trebalo provesti opsežnije uzorkovanje kako bi se dobili detaljniji podaci o postojećem antropogenom opterećenju.

7. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih analiza možemo zaključiti sljedeće:

- postoji razlika u građi sedimenta
 - na početku uvale prevladavaju sitnozrnati muljeviti sedimenti
 - prema otvorenom moru čestice šljunka i pijeska čine većinu sedimenta
- sediment sadrži glavne minerale: kalcit, kvarc te u manjim udjelima filosilikate (muskovit, klorit), što ukazuju na terigeno porijeklo i to prvenstveno iz flišnih naslaga u zaleđu
- u sedimentu zaljeva prisutne su čestice antropogenog porijekla: fragmenti mikroplastike i ugljene prašine
- prisutna mikroplastika identificirana je kao svakodnevno i naširoko korištena vrsta plastike
- pronađeni fragmenti ugljena, u obliku ugljene prašine, posjeduju sličnost s onim kod lignita i bituminoznog ugljena koji su korišteni kao pogonsko gorivo u radu TE Plomin te su mogli završiti u sedimentu prilikom izgaranja unutar pogona, ili prilikom transporta
 - kako obje vrste goriva nisu u upotrebi već neko vrijeme, da se zaključiti da su samo ostaci nekadašnjeg rada termoelektrane

Sediment Plominskog zaljeva zasad nije značajno opterećen, no, imajući u vidu da je donos sedimenta svakodnevan, predložio bih opsežnija prostorna i dubinska istraživanja sedimenta s ciljem razumijevanja prostorne opterećenosti sedimenta mikroplastikom i ostalim česticama antropogenog porijekla dok rezultati prikazani u ovom radu mogu poslužiti kao podloga tim budućim istraživanjima sedimenata Plominskog zaljeva.

8. LITERATURA

AZAD, A. K. & RASUL, M. (2019): *Advanced Biofuels: Applications, Technologies, and Environmental Sustainability*. Woodhead Publishing Series in Energy 2019. 213 str.

BLOTT, S. J. & PYE, K. (2001): GRADISTAT: a grain size distribution and statistic package for the analysis of consolidated sediments, *Earth Surface Processes and Landforms* 26. 1248 str.

CLAESSENS, M., MEESTER, S. D., LANDUYT, L. V., CLERCK, K. D., JANSSEN, C. R. (2011): Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 62. 5 str.

EKONERG d.o.o. (2011): Studija o utjecaju na okoliš rekonstrukcije TE Plomin – zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta. 1499 str.

EMBLEM, A. (2012): *Packaging Technology. Fundamentals, Materials and Processes*. London College of Fashion, UK. 309 str.

ERNEČIĆ, G. (2014): Masena aktivnost radionuklida u tlu u okolini Termoelektrane Plomin i procjena izloženosti terestričkom gama zračenju. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 75 str.

ERNEČIĆ, G., LOVRENČIĆ MIKELIĆ, I., MEDUNIĆ, G. (2014): Distribution of ^{226}Ra in the surface soil in the vicinity of thermal power plant Plomin (Croatia). *Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract Series*, 8. 28 str.

FOLK, R. L. (1954): The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal Geology* 62. 356 str.

GRGIĆ, A. (2019): Procesne analitičke tehnike. Završni rad. Prirodoslovno-matematički fakultet. Sveučilište u Zagrebu. 42 str.

GRIFFITHS, P. & de HASSETH, J.A. (2007): *Fourier Transform Infrared Spectrometry* 2nd ed. Wiley-Blackwell. 560 str.

- HOSSEINI, R., SAYADI, M.H., AAZAMI, J., SAVABIEASFEHANI, M. (2020): Accumulation and distribution of microplastics in the sediment and coastal water samples of Chabahar Bay in the Oman Sea, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 160. 16 str.
- JUNG, M. R., HORGAN, S., ORSKI, S. V., RODRIGUEZ, V., BEERS, C. K. L., BALAZS, G. H., JONES, T. T., WORK, T. M., BRIGNAC, K. C., ROYER, S., HYRENBACH, D., JENSEN, B. A., LYNCH, J. M. (2018): Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127. 716 str.
- MAĐERIĆ, S. (2016): FTIR Analiza Polimernih Materijala. Završni rad. Kemijsko-tehnološki fakultet. Sveučilište u Splitu. 36 str.
- MARINČIĆ, S. & MATIČEC, D. (1991): Tektonika i kinematika deformacija na primjeru Istre. *Geološki vjesnik*, 44, Zagreb. 268 str.
- MAROVIĆ, G., SENČAR, J., BRONZOVIĆ, M., FRANIĆ, Z., KOVAČ, J. (2006): Otpad vezan uz proizvodnju električne energije i proizvodnju mineralnih gnojiva. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 57. 338 str.
- MAYER, B. (1977): Tla listova Pazin 4 i Pula 2 s pedološkim kartama, rukopis. Šumarski institut Jastrebarsko. Arhiva Zavoda za pedologiju na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.
- MEDUNIĆ, G., BOŽIĆEVIĆ MIHALIĆ, I., KOPJAR, N., GAURINA SRČEK, V., CUCULIĆ, V., OREŠČANIN, V. (2014): Sulphur soil pollution caused by a coal-fired power plant (Plomin, Croatia). *DUST2014 – 1st International Conference of Atmospheric Dust – Italy*. 276 str.
- MILEVOJ, M. (1997): Kartulini z Labinščini. Matthias, Labin. 115 str.
- MUNSTERMAN, D. & KERSTHOLT, S. (1995): Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *Review of Paleobotany and Palynology*, 9 (1996). 422 str.
- ÖNORM L 1084 (1989): Determination of carbonate. Austrian Standards Institute, Vienna, Austria.

OREŠČANIN, V., NAĐ, K., BARTOLINČIĆ, A., VALKOVIĆ, V. (2009): Chemical Profile of Plomin Bay Sediments. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 60. 287 str.

PECO, J. (2018): Potencijalna mobilnost toksičnih elemenata iz Plominskog tla onečišćenog visokosumpornim Raškim ugljenom i pepelom. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 68 str.

PEREŠIN, A. (2015): Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom. Završni rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sveučilište u Zagrebu. 44 str.

PLENIČAR, M., POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Trst. Geološki zavod, Ljubljana. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1965). Savezni geološki institut, Beograd, 68 str.

POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Labin. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963). Savezni geološki institut, Beograd, 55 str.

POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Rovinj. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963). Savezni geološki institut, Beograd, 51 str.

POLŠAK, A. (1970): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Pula. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963). Savezni geološki institut, Beograd, 44 str.

PONGRAC, P. (2013): Geokemijske i mineraloške značajke tehnogenih i smeđih tala u blizini termoelektrane „Plomin“. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 148 str.

PRELOGOVIĆ, E., BLAŠKOVIĆ, I., CVIJANOVIĆ, D., SKOKO, D., ALJINOVIĆ, B. (1981): Seizmotektonske značajke vinodolskog područja. *Geološki vjesnik*, 33, Zagreb. 93 str.

QIU, Q., PENG, J., YU, X., CHEN, F., WANG, J., DONG, F. (2015): Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. Richardson B. (ed). *Journal of Marine Pollution Bulletin*, 98. 6 str.

- REŠČEK, A. (2014): Aktivna ambalaža za pakiranje hrane na osnovi modificiranih polietilenskih nanokompozitnih filmova. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 124 str.
- RUBINIĆ, J., RUŽIĆ, I., MIHALIĆ, I., OŠTRIĆ, M. (2007): Analysis of changes in sedimentation process in the Boljunčica basin and the Plomin bay due to draining of the Čepić lake and building of storage reservoir Boljunčica - Istria (Croatia). Erosion and torrent control as a factor in sustainable river basin management, (ur. Kostadinov, S., Bruk, S., Walling, D.) Faculty of Forestry, Beograd. 258 str.
- SUN, Y., YUAN, J., ZHOU, T., ZHAO, Y., YU, F., MA, J. (2020): Laboratory simulation of microplastics weathering and its adsorption behaviors in an aqueous environment: A systematic review. *Environmental Pollution*, 265 (B), 17 str.
- ŠIKIĆ, D. & PLENIČAR, M. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Ilirska Bistrica. Institut za geološka istraživanja, Zagreb. Geološki zavod, Ljubljana (1967). Savezni geološki institut, Beograd, 51 str.
- ŠIKIĆ, D., POLŠAK, D., MAGAŠ, N. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Labin L33–101. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1958–1967); Savezni geološki institut, Beograd.
- TOMIĆ, A. (1981): Problem opskrbe vodom prostora Istre. U: Ekl, V. (ed): *Liburnijske Teme*, Knjiga 4. 89 str.
- VELIĆ, A. (2014): Utjecaj termoelektrane Plomin na geokemijske karakteristike tla. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 79 str.
- VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I. (1995): Opći prikaz geološke građe Istre. U: Vlahović, I. i Velić, I. (ed.): *Vodič ekskurzija*, 1. Hrvatski geološki kongres. Zagreb. 30 str.
- VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., VLAHOVIĆ, I., MATIČEC, D., BERGANT, S. (2003): Evolution of Istrian Part of Adriatic Carbonate Platform from the Middle Jurassic to the Santonian and formation of the Flysch Basin during fo the Eocene: Main Events and Regional. *Field Trip Guidebook*. 22nd IAS Meeting of Sedimentology. Opatija 2003.

VLAHOVIĆ, I., VELIĆ, I. (1994): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, Zagreb. 110 str.

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeogeography, main events and depositional dynamics. Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology, 200, 3-4. 360 str.

ZHANG, W., JIANG, S., WANG, K., WANG, L., XU, Y., WU, Z., SHAO, H., WANG, Y., MIAO, M. (2015): Thermogravimetric Dynamics and FTIR Analysis on Oxidation Properties of Low-Rank Coal at Low and Moderate Temperatures. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 35:1. 50 str.

ZHOU, Z., CAO, X., SCHMIDT-ROHR, K., OLK, D., ZHUANG, S., ZHOU, J., CAO, Z., MAO, J. (2014): Similarities in chemical composition of soil organic matter across a millennia-old paddy soil chronosequence as revealed by advanced solid-state NMR spectroscopy. Biology and Fertility of Soils. 50(4). 581 str.

8.1. Internetski izvori

Internet izvor 1

<<https://www.hep.hr/proizvodnja/termoelektrane-1560/termoelektrane/te-plomin/1563>>.

Pristupljeno: 21.10.2021.

Internet izvor 2

<<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polietilen+niske+gusto%C4%87e>>.

Pristupljeno: 01.11.2021.

Internet izvor 3

<<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=62991>>. Pristupljeno: 02.11.2021.

Internet izvor 4

<<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49209>>. Pristupljeno 10. 11. 2021.

8.2. Internet izvori slika

Internet izvor - slika 1

https://radiolabin.hr/news_details.php?id=19446, pristupljeno: 21.10.2021.

Internet izvor - slika 2

<https://www.glasistre.hr/istra/tunel-dug-cetiri-i-pol-kilometara-prosli-smo-podzemljem-od-cepickog-polja-do-plominskog-zaljeva-583482>, pristupljeno: 05.11.2021.

Internet izvor - slika 7

https://www.google.com/maps/place/Plomin/data=!4m2!3m1!1s0x47634fa3edca302b:0x2600ad5153364382?sa=X&ved=2ahUKEwjGjeqVtob1AhUV7rsIHe_ADssQ8gF6BAGNEAE, pristupljeno: 28.12.2021.

Internet izvor - slika 9

<https://www.pantone.com/munsell-soil-color-book>, pristupljeno: 26.08.2021.

Internet izvor - slika 58

<https://www.poistri.eu/2020/09/setnica-staza-plomin-luka-rt-masnjak.html>, pristupljeno: 11.11.2021.