

Mineraloške i geokemijske karakteristike špiljskog sedimenta Đulinog ponora

Ercegovac, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:572448>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ana Ercegovic

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE
KARAKTERISTIKE ŠPILJSKOG SEDIMENTA
ĐULINOG PONORA**

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ana Ercegovac

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE
KARAKTERISTIKE ŠPILJSKOG SEDIMENTA
ĐULINOG PONORA**

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

Mentori:
Doc. dr. sc. Hana Fajković
Doc. dr. sc. Dalibor Paar

Zagreb, 2023.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Ana Ercegovac, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Ulica Ivana Meštrovića, Knin, OIB 64412092460, JMBAG 0119037792, ovim putem izjavljujem

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

Mineraloške i geokemijske karakteristike špiljskog sedimenta Đulinog ponora

_____, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 1. veljače 2023.

Potpis



Zahvale

...mentorici doc. dr. sc. Hani Fajković na vremenu, resursima i znanju koje je uložila u kako oblikovanje ove studentice, tako i u nastajanje ovog diplomskog rada...

...mentoru doc. dr. sc. Daliboru Paaru koji je bio uz mene i na polaganju ispita za pripravnika speleologa, bez kojeg ovaj diplomski rad, speleološke tematike, ne bi bio moguć...

...mojoj obitelji jer su uvijek bili tu za mene da me saslušaju, utješe i tjeraju naprijed i jer su uvijek bili tu za mene...

... Barbari Domitrović jer je bila uz mene i tijekom sunčanih jutara i tijekom sitnih noćnih sati, pružajući svu podršku pa i u učenju tetraedarskih i oktaedarskih slojeva...

...Patriciji Cikuš i Antoneli Blažević jer su dio mog studentskog odrastanja, od prve do zadnje godine... jer smo sve ispite skupa polagale i kave ispijale...

... mojoj ekipi iz Knina (Iva Maloča, Lucija Bajan, Katja Kopilaš, Frane Čolak, Marin Ukić) jer su uvijek slušali moje zagrebačke dogodovštine i brinuli o tome da položim sve ispite...

... Raheli Šanjek i Ericu Hadžiću jer imaju oko sokolovo i uvijek stoje na raspolaganju te se bez njih ovaj diplomski ne bi materijalizirao u tiskanom obliku...

... profesorima doc. dr. sc. Kristini Pikelj, prof. dr. sc. Nenadu Judaš i prof. dr. sc. Ivici Diloviću jer su me oblikovali u studenticu koja sam danas...

... Vladi Cuculiću jer mi je dao pristup svom labosu i svom znanju te divnoj doktorandici Ani Rapljenović

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE ŠPILJSKOG SEDIMENTA ĐULINOG PONORA

Ana Ercegovac

Rad je izrađen u: Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb i u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša

Sažetak: Speleološki objekti značajni su u istraživanjima okoliša jer predstavljaju zamke za sedimente te je zato u Đulinom ponoru uzorkovano 9 uzoraka sedimenta i 14 uzoraka plastike kako bi se istražio antropogeni utjecaj. Uzorci su analizirani sljedećim metodama: fazna analiza, FTIR – ATR spektroskopija, kalcimetrija, voltometrija i izdvajanje mikroplastike iz sedimenta SPT-om. U svim uzorcima sedimenta determinirane su mineralne faze kalcit i kvarc, a u nekim uzorcima još su determinirani feldspati, dolomit i ankerit. U reprezentativnom uzorku su determinirani minerali glina klorit, illit i kaolinit. Kalcimetrijom je određivan udio karbonatna za 10 uzoraka i rezultati ukazuju da se u prosjeku radi o sedimentima s visokim udjelom karbonata, a raspon je 25 % - 75 %. U svim uzorcima sedimenta pronađena je mikroplastika, a najveći je broj čestica mikroplastike u uzorku ĐULA SPT 2 s 341 česticom mikroplastike na 1 gram sedimenta. Od 14 uzoraka plastike determiniranih FTIR – ATR spektroskopijom, najzastupljeniji polimer je polistiren. Prema rezultatima voltometrije potencijalno toksični metal koji ima najveći afinitet adsorpcije na plastiku je cink.

Ključne riječi: Đulin ponor, klastični špiljski sedimenti, mikroplastika, potencijalno toksični metali, fazna analiza, geokemijske metode (kalcimetrija, voltometrija, FTIR)

Rad sadrži: 59+XXIII stranica, 24 slike, 11 tablica, 46 literaturnih navoda i 37 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentori: Doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Dalibor Paar, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Dalibor Paar, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 20. veljače 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE ŠPILJSKOG SEDIMENTA ĐULINOG PONORA

Ana Ercegovac

Thesis completed in: Mineralogical-petrographic Institute of Faculty of Science and Mathematics, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb and at Division for Marine and Environmental Research, Institution Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb in the context of the graduate study Environmental geology

Abstract: Speleological objects are important in environmental research because they represent traps for sediments, which is why 9 sediment samples and 14 plastic samples were collected in Đulin ponor in order to investigate anthropogenic influence. The samples were analyzed by the following methods: phase analysis, FTIR – ATR spectroscopy, calcimetry, voltammetry and separation of microplastics from sediments by SPT. The mineral phases calcite and quartz were determined in all sediment samples, and feldspar, dolomite and ankerite were also co-determined in some samples. The clay minerals chlorite, illite and kaolinite were determined in representative sample. Calcimetry was used to determine the percentage of carbonate for 10 samples, and the results indicate that, on average, these are sediments with a high percentage of carbonate, and the range is 25% - 75%. Microplastics were found in all sediment samples, and the largest number of microplastic particles was in the ĐULA SPT 2 sample with 341 microplastic particles per 1 gram of sediment. Of the 14 plastic samples determined by FTIR - ATR spectroscopy, the most represented polymer is polystyrene. According to the voltammetry results, the potentially toxic metal that has the highest adsorption affinity on plastic is zinc.

Keywords: Đulin ponor, clastic cave sediments, microplastics, trace metals, phase analysis, geochemical methods (calcimetry, voltammetry, FTIR)

Thesis contains: 59+XXIII pages, 24 figures, 11 tables, 46 references, and 37 attachments

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: Assistant Professor Hana Fajković, PMF, Zagreb

Assistant Professor Dalibor Paar, PMF, Zagreb

Reviewers: Assistant Professor Hana Fajković, PMF, Zagreb

Assistant Professor Dalibor Paar, PMF, Zagreb

Assistant Professor Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Date of the final exam: February 20, 2023

Sadržaj

1. UVOD	1
2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA	2
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	5
4. MATERIJALI I METODE	12
4.1 Terensko istraživanje i uzorkovanje	12
4.2 Krš i speleogeneza	15
4.3 Špiljski sedimenti.....	17
4.4 Plastika i mikroplastika.....	21
4.5 Potencijalno toksični metali.....	23
4.6 Fazna analiza.....	24
4.7 Kalcimetrija.....	29
4.8 Voltometrija	33
4.9 Spektrometrija s Fourierovom transformacijom	35
4.10 Separacija mikroplastike iz sedimenta.....	38
5. REZULTATI.....	41
5.1 Fazna analiza.....	41
5.2 Kalcimetrija.....	44
5.3 Voltometrija	45
5.4 FTIR – ATR	46
5.5 Separacija mikroplastike iz sedimenta i FTIR analiza mikroplastike.....	49
6. RASPRAVA	52
7. ZAKLJUČAK	55
8. LITERATURA	56
9. PRILOZI	V

1. UVOD

Speleološki objekti su vrlo značajni u istraživanju okoliša. Na području Hrvatske, najveći speleološki objekti se nalaze u kršu te nastaju speleogenezom, što je samo dio procesa koji uzrokuju okršavanje (RNJAK i sur., 2019). Zbog svoje morfologije i prirodnih procesa koji se odvijaju u njima, speleološki objekti se mogu promatrati kao sedimentne zamke (FORD i WILLIAMS, 2007). Špiljski sedimenti mogu poslužiti kao indikatori onečišćenja jer će antropogeni unos bilo koje tvari u njima ostati zabilježen (RIDDELL, 2022). U špiljskim sedimentima se može pronaći i plastika kako zbog ilegalnog odlaganja otpada tako i zbog donosa sedimentom i/ili vodom (VALENTIĆ i sur., 2022, BALESTRA i BELLOPEDE, 2022). Postojanje plastike i/ili mikroplastike u špiljskim sedimentima predstavlja ogroman problem s obzirom na to da se radi o vrlo ranjivom okolišu, imajući na umu poroznost i hidrogeologiju krša (NOVAK i BUTORAC, 2020). Plastika na sebe adsorbira potencijalno toksične metale, tako da plastika može biti vektor prijenosa potencijalno toksičnih metala u okolišu (BALESTRA i BELLOPEDE, 2022, FAJKOVIĆ i sur., 2022).

Cilj diplomskog rada je određivanje geokemijskih i mineraloških karakteristika sedimenta i procjena udjela plastike, vrste plastike te adsorbiranih potencijalno toksičnih metala na plastici. Za uzorkovanje sedimenta odabrana je lokacija Đulin ponor jer se radi o objektu onečišćenom komunalnim otpadom koji je rezultat njegovog ilegalnog odlaganja i donosa otpada djelovanjem atmosferskih procesa (NOVAK i BUTORAC, 2020).

Za izradu diplomskog rada snimljeni su cjeloviti uzorci sedimenta (*bulk*) te su determinirane mineralne faze i napravljeni su neorijentirani i orijentirani preparati na frakciji glina ($<2\mu\text{m}$). Za mjerenje udjela karbonatne komponente korištena je metoda kalcimetrije. Za izdvajanje mikroplastike iz sedimenta korištena je metoda separacije čestica mikroplastike na temelju razlike u gustoći pomoću natrijevog polivolframata otopljenog u vodi (SPT). Za određivanje vrste plastike korištena je metoda infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom s dodatkom oslabljene ukupne refleksije (FTIR – ATR). Za identifikaciju potencijalno toksičnih metala korištena je diferencijalna voltometrija s anodnim otapanjem s radnom živinom elektrodom.

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Krš i speleološki objekti predstavljaju ranjiv okoliš, a to je prepoznato i Zakonom o zaštiti prirode. Odredbom Zakona o zaštiti prirode propisano je očuvanje georaznolikosti te je tom odredbom propisana zaštita i postupanje u slučaju bilo kakvih radnji unutar, ali i na području gdje se nalaze speleološki objekti. Sve to je propisano člancima 99 – 101, 107, 108, 181, 228 i 229 (N.N. 80/2013).

Klastični špiljski sedimenti već dulje vrijeme imaju veliku važnost u paleoklimatskim istraživanjima (HERMAN i sur., 2007; WHITE, 2007), a u novije vrijeme se sve više pažnje pridaje izvorima i vrstama onečišćivača unutar klastičnih špiljskih sedimenata u speleološkim objektima. Tako od 2015. godine na području Hrvatske postoji inicijativa Čisto podzemlje pod čijim okriljem se provode akcije čišćenja speleoloških objekata. Do 2021. održano je 38 akcija čišćenja u kojima je iz speleoloških objekata izvađeno 147 m³ većinom komunalnog otpada [URL 1]. Kroz inicijativu se vrše i edukacije te istraživanja, a to je opisano u preglednom članku, autora NOVAK i BUTORAC (2020).

Klastični špiljski sedimenti su se u istraživanjima pokazali kao bitan indikator kako prirodnih i geoloških te geomorfoloških procesa u speleološkom objektu, tako i antropogenog pritiska na okoliš (RIDDELL, 2022; GOLDSCHIEDER, 2019; VALENTIĆ i sur., 2022, BALESTRA i BELLOPEDE, 2022; MUNTEANU i sur., 2012). U njima se istražuje transport onečišćenja, zadržavanje kontaminanata u sedimentu te daljnje redistribucije kontaminanata.

Objavljenih radova o mikroplastici u podzemnim vodama i špiljskim sedimentima je mnogo manje na svjetskoj razini, nego radova o mikroplastici u ostalim okolišima (PANNO i sur., 2019). Na području Slovenije se ističe rad autora VALENTIĆ i sur. (2022) kojim je opisano onečišćenje mikroplastikom na području Škocjan – Kačna – Kanjaducah špiljskog sustava te na području Postojna – Planina špiljskog sustava. Uz taj rad ističe se i geokemijska interpretacija autora BALESTRA i BELLOPEDE (2022) kojom je opisano onečišćenje špiljskih sedimenata mikroplastikom unutar turističke špilje Bossea u Italiji. U navedenom radu su predložene metode istraživanja i prikupljanja uzoraka u špiljama te analize tih uzoraka.

Uz onečišćenje plastikom u speleološkim objektima postoji i opasnost od drugih vrsta onečišćenja, a o tome pišu autor GOLDSCHIEDER (2019) i autori RAVBAR i KOVAČIĆ (2015). Oba članka imaju isti zaključak, a to je da je krš uslijed karakteristične hidrogeologije i poroznosti u visokom riziku od onečišćenja uslijed mnogih načina ulaska vode te tako i transporta onečišćenja kroz mnoge pukotine.

O geokemijskoj interpretaciji onečišćenja speleoloških objekata potencijalno toksičnim metalima adsorbiranim na plastici i/ili mikroplastici istražuju i autori PREEZ i sur. (2016). Autori ističu kako se potencijalno toksični metali lako prenose vodom i vjetrom od izvora onečišćenja te bivaju adsorbirani na plastiku koja se nalazi u špiljskim klastičnim sedimentima. Nakon toga plastika se dalje može degradirati i tako nositi potencijalno toksične metale u još teže dostupne, uže i manje kanale unutar speleoloških objekata. Potencijalno toksične metale na području špiljskog sustava Đulin ponor – Medvedica 1985. godine je prvi analitički istraživao Boris VRBEK (1987). VRBEK je radio pedološku analizu tla te je odredio koncentracije potencijalno toksičnih metala poput Cu, Fe, Pb i Zn. Rezultati su pokazali značajne koncentracije navedenih potencijalno toksičnih metala unutar samih uzoraka (VRBEK, 1987). O mehanizmima transporta onečišćivala te o geokemijskim reakcijama sedimenta i onečišćivala pišu autori SHOKRI i sur. (2018) te RIDDELL (2022).

Radova koji se cjelovito bave i geokemijskom interpretacijom odnosa špiljskog sedimenta – plastike i/ili mikroplastike – i odnosom plastika – adsorbirani potencijalno toksičnih metala na toj plastici još uvijek nema mnogo.

Kada je u pitanju adsorpcija potencijalno toksičnih metala na plastiku u marinskom okolišu i sedimentima ističe se članak FAJKOVIĆ i sur. (2022), u kojem je prikazano da polimer polistiren ima najveću sorpcijsku moć za sve potencijalno toksične metale. Uz to rezultati još ukazuju da cink ima najveći afinitet adsorpcije, neovisno o vrsti polimera.

O adsorpciji potencijalno toksičnih metala na plastiku pišu i autori MARŠIĆ – LUČIĆ i sur. (2018) gdje je uočeno da je koncentracija potencijalno toksičnih metala bila veća na uzorcima mikroplastike, nego u uzorcima morske vode na istoj lokaciji uzorkovanja (plaže) Visu.

Na samoj lokaciji istraživanja – špiljski sustav Đula – Medvedica, uz članak autora VRBEK (1987) radila su se i druga istraživanja. Tako je ČEPELAK (1985) pisao o onečišćenju Đulinog ponora te je materijal koji ulazi u objekt podijelio u 4 grupe. Otpad koji je u tom trenutku (1984. – 1985.) bio u Đulinom ponoru dijeli na:

- prirodni organski materijal
- materijali umjetnog porijekla (boce, metali, guma...)
- deterdženti i druge aktivne kemikalije
- živi organizmi (mikroflora i mikrofauna vezana za otpadne vode kanalizacije, krupne uginule organizme, otpadnu hranu)

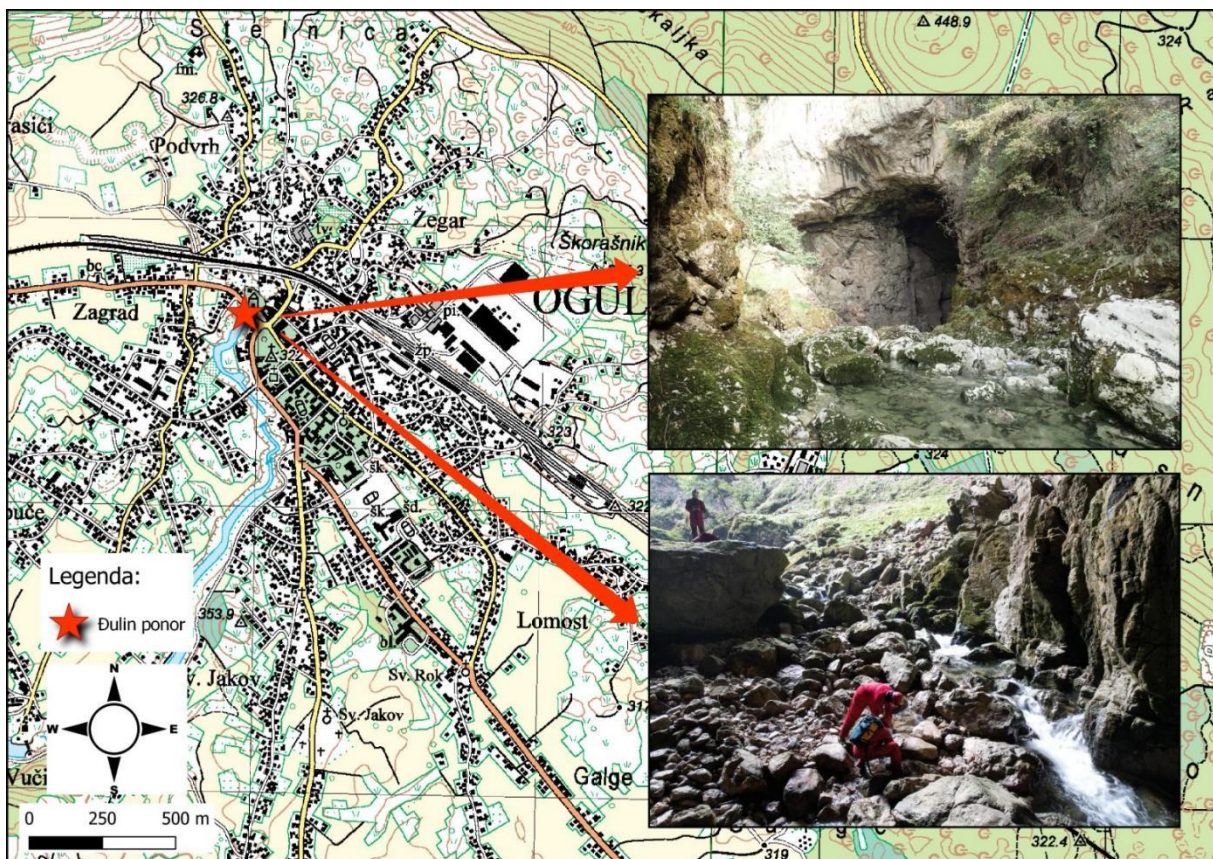
Što se tiče načina ulaska otpada i/ili plastike u Đulin ponor ČEPELAK (1985) opisuje tri glavna načina:

- putem ponornice Dobre – osobito za velikih vodostaja donos krupnog otpada i ispiranog sitnijeg materijal su pojačani
- direktnim transportom u podzemlje kroz ulaze u špiljski sustav
- procjeđivanjem otpadnih voda, gradske ulične kanalizacije, loše izolirane septičke jame itd.

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Ogulin se nalazi u Karlovačkoj županiji, a Đulin ponor u blizini centra Ogulina. Đulin ponor je aktivni ponor rijeke Dobre te je dio špiljskog sustava Đula – Medvedica. Cijeli špiljski sustav se nalazi unutar mezozojskih i kenozojskih naslaga s morfološkim značajkama krša (ČEPELAK, 1985). Krš je oblik reljefa koji u Hrvatskoj nastaje oblikovanjem karbonatnih stijena. Ogulin i okolica nalaze se na području dobro razvijene orografije, od planinskih masiva do polja u kršu, poput Ogulinskog polja (VELIĆ i sur., 1982).

Na slici 1 je prikazana topografska karta centra Ogulina, a crvenom zvjezdicom je označena lokacija Đulinog ponora. Na fotografijama koje su dodatno istaknute je prikazan ulazni dio Đulinog ponora kao i samo uzorkovanje za izradu ovog diplomskog rada.

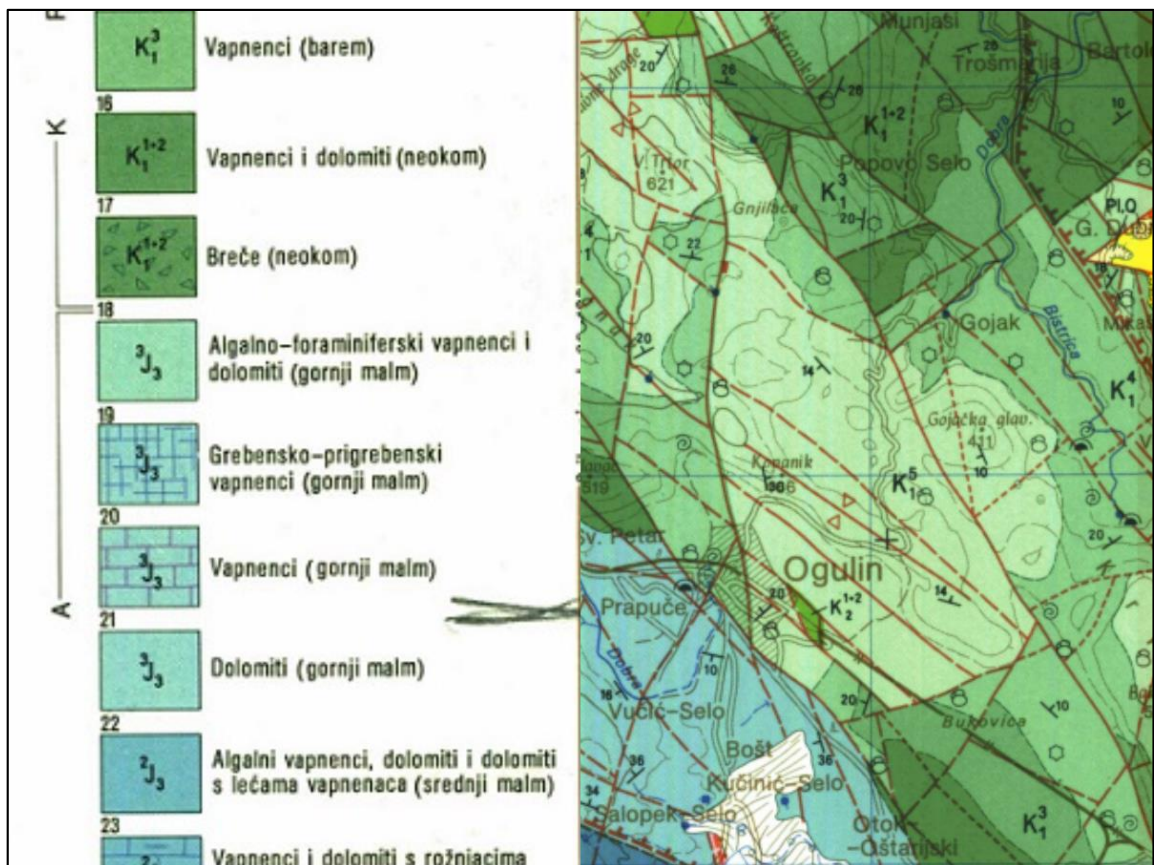


Slika 1. Karta Ogulina s lokacijom Đulinog ponora (prilagođeno prema URL 2, modificirano u QGIS-u)

Prva geološka istraživanja područja koje obuhvaća Osnovna geološka karta SFRJ, list Ogulin odvijala su se u drugoj polovici 19. stoljeća (VELIĆ i sur., 1982). Tim istraživanjima je opisana litologija. Pregledno su opisane naslage trijasa, jure i krede. Na geološkoj karti Austrougarske monarhije prikazuju se srednjotrijaske i gornjotrijaske naslage te razvoj jure u Drežnici i krede između Jasenka i Drežnice (ČEPELAK, 1985).

Istraživanja su se nastavila, a prvo pravo speleološko istraživanje Ogulina i okolice je vodio Josip Poljak. U radovima „Geomorfologija i hidrografija okoliša Ogulina i ogulinskog Zagorja“ i „Pećine okolice Ogulina, V. Paklenice i Zameta“ Josip Poljak opisuje geomorfologiju i hidrografiju speleoloških objekata te prikazuje i topografski prikaz Đulinog ponora i Medvedice (ČEPELAK, 1985). U međuvremenu je teren detaljno i sistematizirano prikazan isječkom Osnovne geološke karte SFRJ 1: 100 000 list Ogulin kao što je vidljivo na slici 2 te opisan tumačem za list Ogulin (VELIĆ i sur., 1982; VELIĆ i SOKAČ, 1982).

Geološki razvoj terena prikazanog na OGK SFRJ list Ogulin rezultirao je slijedom naslaga od donjeg trijasa do najmlađih naslaga i sedimenata iz kvartara.



Slika 2. Isječak Osnovne geološke karte SFRJ za list Ogulin (VELIĆ i SOKAČ, 1982)

Litologija trijaskih naslaga ukazuje na oplićavanje i okopnjavanje, a uzrok tih promjena u okolišu bila je orogeneza krajem ladinika. Uslijed izdizanja dijelova terena i formiranja uzvisina Gorskog kotara, dolazi do jake erozije koja rezultira zaravnjivanjem reljefa i akumulacijom gornjotrijaskih klastita. Početkom gornjeg trijasa dolazi do transgresije i sedimentacije pješčenjaka te uspostavljanja karbonatne sedimentacije što rezultira vapnencima i dolomitima (VELIĆ i sur., 1982).

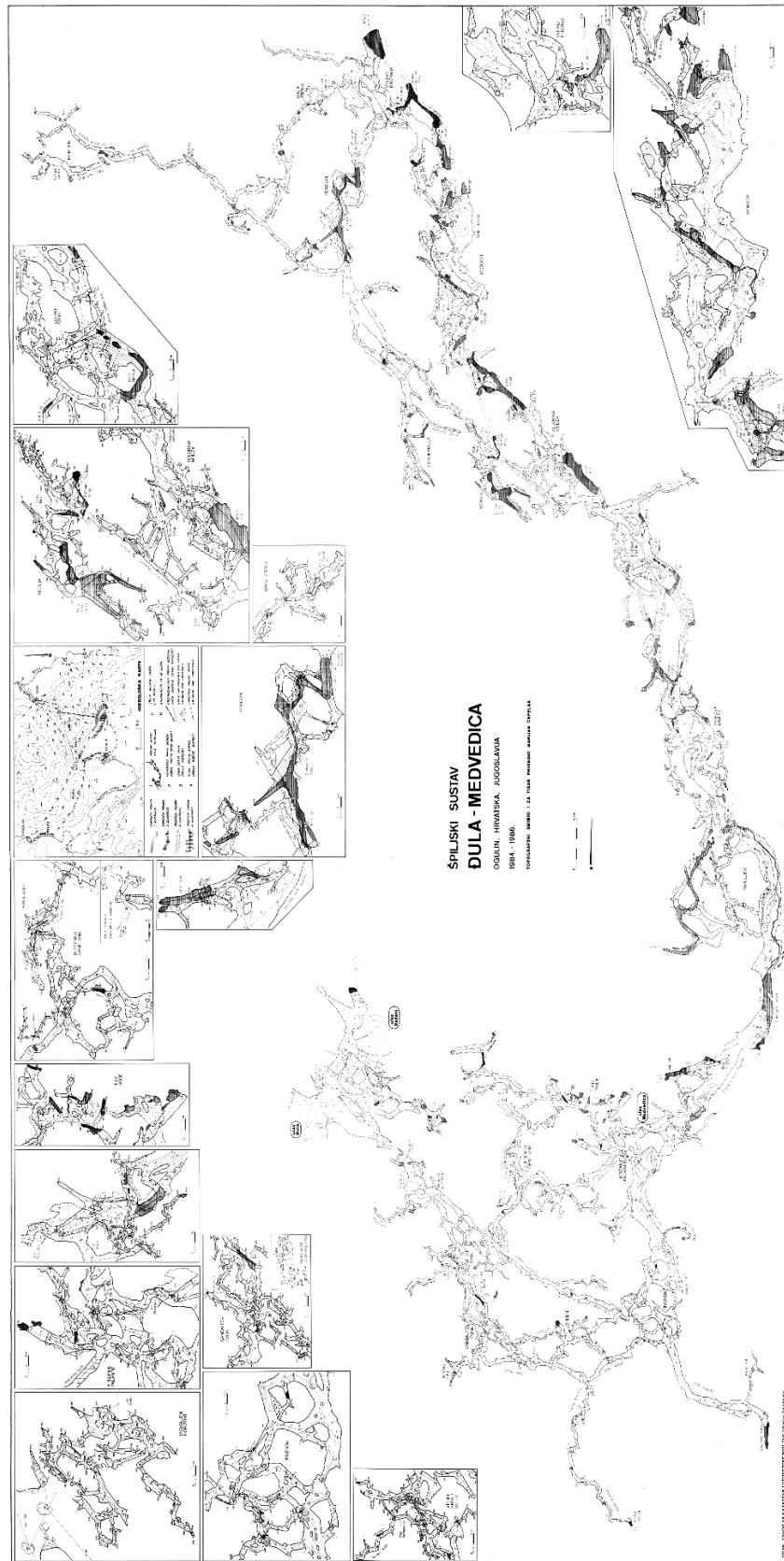
Jurske naslage izgrađuju veći dio terena oko samog Ogulina. Karbonatna sedimentacija koja je započela u trijasu, nastavlja se dalje i kroz juru. U sedimentacijskim okolišima srednjeg lijasa prevladava niska energija vode i lagunska sedimentacija, što rezultira tamnim mikritnim vapnencima. Na drugim dijelovima terena vidljivi su tragovi i grebenske sedimentacije. Krajem jure dolazi do lokalnog okopnjavanja i izdizanja središnjeg dijela terena (ČEPELAK, 1985).

Početkom krede nastupa kratka emerzija, nakon koje opet slijedi karbonatna lagunska sedimentacija. Veći dio naslaga iz krede je u kontinuitetu s jurskim naslagama. Na području prikazanom na karti (slika 2) površinski se uglavnom javljaju naslage donje krede. Samo na malom dijelu, oko željezničke stanice Ogulin zabilježene su i naslage gornje krede – bioakumulirani vapnenci u rasjednom kontaktu. U donjoj kredi postoje različiti okoliši taloženja, od lagunske sedimentacije, do grebenske i prigrebenske, od taloženja u supralitoralu do taloženja u sublitoralu (VELIĆ i sur., 1982).

Lokacija istraživanja – Đulin ponor, a i cijeli špiljski sustav je u naslagama foraminifsko – algalnog vapnenca gornje krede i vapnenaca, dolomita i breča donje krede (ČEPELAK, 1985). Do prekida sedimentacije dolazi krajem krede uslijed laramijske orogeneze. Laramijska orogenza je značajna zbog izdizanja zapadnog dijela terena na listu Ogulin te zbog stvaranja boranih struktura. Erozijska takvih uzvišenja otkriva različite nivoe facijesa krede.

U gornjem eocenu dolazi do pirenejske orogeneze koja uzrokuje stvaranje navlačnih struktura, rasjedanja, boranja, prebacivanja te dolazi do relaksacijskog radijalnog razlamanja terena. Sve to je vidljivo u kompleksnom odnosu litologije paleogena i neogena, „Srednjoeocenski fliš u podini navučene krede s jedne strane te gruboklastični karbonatni sedimenti gornjoeocenske – oligocenske starosti – Jelar – naslage u transgresivnom položaju preko navučenih struktura s druge strane određuju vremenski raspon glavnih orogenetskih pokreta u ovom području unutar pirenejske orogeneze.“ (VELIĆ i sur., 1982).

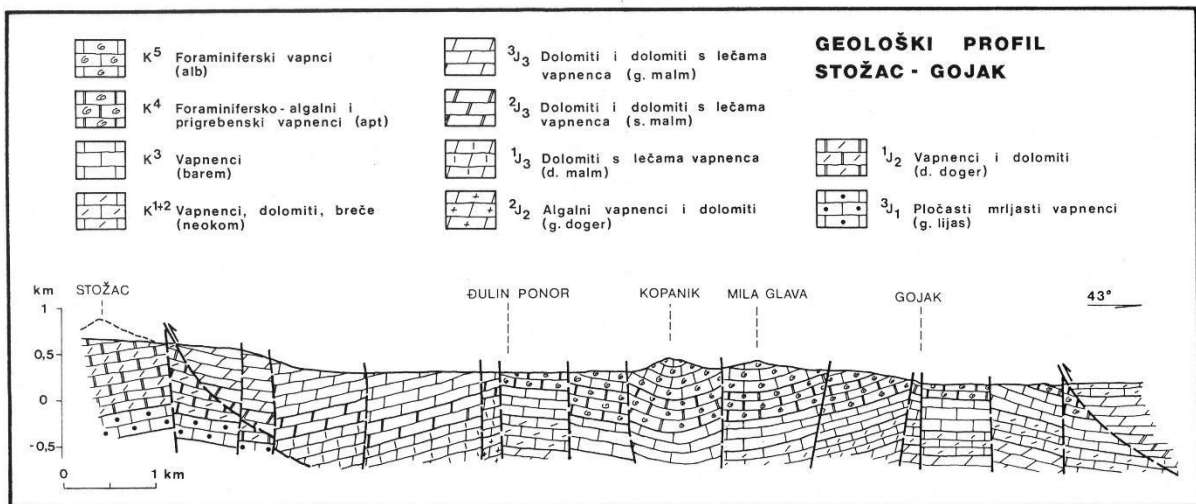
Rasjedanje se nastavlja i u oligocenu i miocenu te uz to dolazi i do spuštanja dijelova terena što stvara uvjete za akumulacijske srednjomiocenske slatkovodne bazene. Rasjedi koji su vidljivi i unutar tih sedimenata ukazuju na daljnju tektonsku aktivnost. Krajem pliocena dolazi do neotektonskih pokreta uz izdizanje reljefa što kasnije rezultira rasprostranjem pliokvartarnih sedimenata molasnog tipa (VELIĆ i sur., 1982). U kvartaru završava strukturno i geomorfološko oblikovanje terena što rezultira današnjim izgledom (ČEPELAK, 1985), a nacrt cijelog špiljskog sustava Đula – Medvedica je prikazan na slici 3 [URL 3].



Slika 3. Nacrt špiljskog sustava Đula – Medvedica koji je izradio Marijan Čepelak (preuzeto s URL 3)

U kontekstu Đulinog ponora i promatranog područja najveći značaj, osim karbonatne podloge, u oblikovanju i nastanku speleološkog objekta imale su laramijska i pirenejska orogeneza. Pirenejska orogeneza je uzrokovala odvajanje jadranskog i unutrašnjeg sedimentacijskog područja, izdizanjem reljefa, a laramijska je značajna zbog izdizanja zapadnog dijela terena na listu Ogulin, boranja te erozije starijih naslaga otkrivajući tako mlađe naslage krede (ČEPELAK, 1985).

Pirenejska orogeneza je uzrokovala brojne lomove i rasjedanja, pogodujući tako stvaranju speleoloških objekata na ovom području. Uslijed poprečnih lomova i izdizanja blokova vapnenaca i dolomita krede dolazi do intenzivnog dubinskog trošenja. Kada se na rezultate djelovanja tih dviju orogeneza još zbroji i neotektonika pliocena, dobije se jako razlomljen teren u karbonatnoj podlozi na koji djeluju atmosferilije te okolne tekućice. Zbog procesa okršavanja, površinske tekućice poniru i tako dolazi do intenzivnog povezivanja površine i podzemlja krša. Na slici 4 je prikazan geološki profil Stožac – Gojak te se na njemu jasno vide sve strukturne jedinice litološke građe Zemljine kore. Ovaj profil prikazuje kako je i Đulin ponor smješten upravo na rasjedu između naslaga foraminiferno – algalnih vapnenaca i vapnenaca, dolomita i breče kao druge litološke jedinice (ČEPELAK, 1985).



Slika 4. Geološki profil Stožac – Gojak (ČEPELAK, 1985)

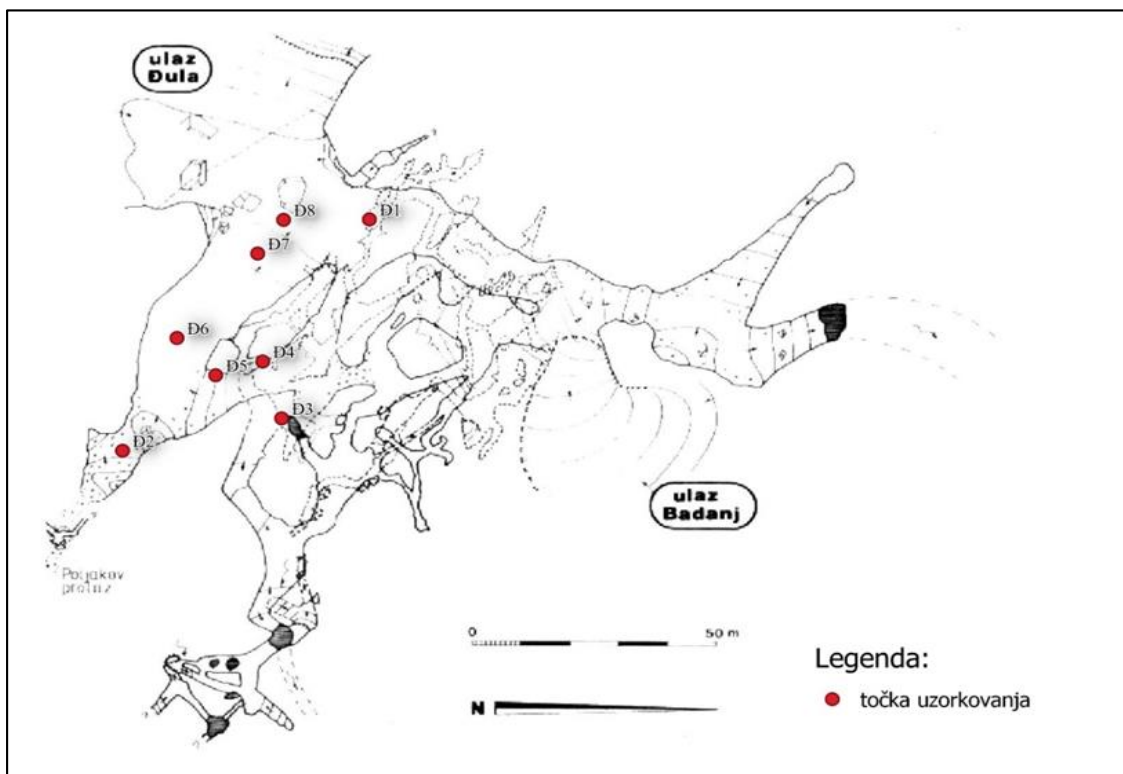
Sustav Đula – Medvedica ima brojne kanale koji su još uvijek stalno pod vodom te također minimalno jednom godišnje cijeli sustav bude poplavljen vodom. To znači da je špiljski sustav trenutno u glavnoj fazi speleogeneze. Đulin ponor je nekad bio glavni ponor rijeke Dobre, međutim izgradnjom HE Gojak tok Dobre je promijenjen. Dobra sada ponire kroz Đulin ponor jedino pri maksimumima vodnog režima (ČEPELAK, 1985). Time što je izgrađena HE Gojak i što cijeli objekt nije stalno zapunjen vodom završava se inicijalna faza speleogeneze te započinje glavna, u kojoj speleološki objekt ima ulogu aktivnog provodnika vode (ČEPELAK, 1985; RNJAK i sur., 2019; VELIĆ i sur., 1982).

4. MATERIJALI I METODE

4.1 Terensko istraživanje i uzorkovanje

Uzorci prikupljeni u svrhu izrade ovog diplomskog rada prikupljeni su unutar speleološkog objekta Đulin ponor. Na područje istraživanja, speleološki objekt Đulin ponor – Medvedica, pristupilo se putem koji započinje na parkiralištu iznad ponora te kojim se spušta u sam ponor, preko toka rijeke Dobre. Za izradu diplomskog rada prikupljena su dva tipa uzoraka unutar speleološkog objekta. Uzorkovano je 10 uzoraka špiljskih sedimenata i 14 uzoraka plastike većih dimenzija koja je nanosena u špiljski sustav. Uzorkovanje je provedeno unutar Đulinog ponora (ulazni dio) te unutar Poljakove dvorane i Desnog kanala samog objekta. Sedimenti su uzorkovani lopaticom površinski te je uzeto i par uzoraka do 10-ak cm dubine. Plastika je prikupljena u vrećice za uzorke.

Na slici 5 su crvenim točkama označene lokacije prikupljanja uzoraka unutar špiljskog sustava Đulin ponor – Medvedica. Zbog prisutnosti vode u samo sustavu nije se moglo pristupiti cijelom objektu. Uzorkovanje je odrađeno u samom Đulinom ponoru, u Desnom kanalu, Poljakovoj dvorani te na nizvodnom dijelu Donje Dobre.



Slika 5. Lokacije uzorkovanja sedimenata i plastike unutar Đulinog Ponora na nacrtu koji je izradio Marijan Čepelak (preuzeto sa URL 3, modificirano u QGIS-u)

Popis uzoraka sedimenta i kratki opis su prikazani u tablici 1. Nakon uzorkovanja sediment je osušen na zraku.

Tablica 1. Uzorci sedimenta i pridružene oznaka uz pripadajuće opise

OZNAKA UZORKA	OPIS
D2 površinski	površinski uzorak sedimenta, jako puno organske tvari, tamne boje
D2 vertikalni	vertikalno uzet uzorak u dubinu od 5 cm, tamne boje
D3 naplavni	puno naplavnog materijala i organske tvari
D3 površinski	naplavni materijal, mnogo biljnog materijala, uzorkovana površina od 10 cm ²
D4 površinski	sediment svijetlosmeđe boje, manje organske tvari
D5 površinski	uklonjeno 10 cm ² biljnog pokrova, površinski uzet uzorak svijetlosmeđe boje
D6 površinski	uzorkovanje sedimenta kod kojeg je jasno vidljiva razlika u granulometriji čestica
D7 naplavni	mного naplavnog materijala u uzorku, uzorak prikupljen u dubini od 5 cm
D8 aluvijalni sediment	aluvijalni sediment iz rijeke, iza stijene, gdje je manja energija vode
D9 aluvijalni sediment	aluvijalni sediment nizvodno od lokacije D8 iza velike stijene zbog manje energije vode

Uz uzorke sedimenta prikupljeni su i uzorci većih komada plastike pronađene na ulazu u Đulin ponor, unutar Poljakove dvorane te unutar Desnog kanala. Opisima iz tablice 2 je prikazano koji oblici plastike su uzorkovani u speleološkom objektu.

Tablica 2. Oznake uzoraka plastike prikupljene u speleološkom objektu

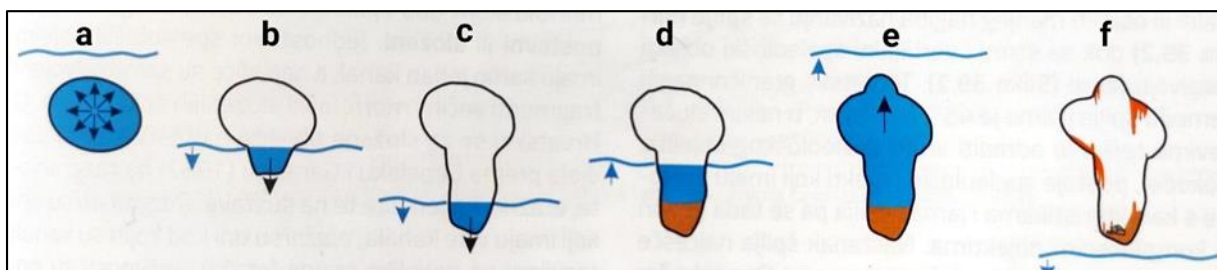
OZNAKA UZORKA	OPIS
DP1	stiropor
DP2	stiropor
DP3a	stiropor
DP3b	kinder jaje ambalaža
DP3c	plastična posuda za hranu
DP3d	crna mekana plastika
DP3e	pur pjena
DP3f	žuta mekana plastika
DP3g	plava tvrda plastika
DP3h	bijela tvrda plastika
DP3i	roza tvrda plastika
DP3j	lomljiva bijela plastika
DP3k	bezbojni najlon
DP4	plavi komadić plastike

4.2 Krš i speleogeneza

Opis geološkog razvoja terena prikazuje da se radi o području na kojem prevladavaju karbonatne stijene (VELIĆ i sur., 1982). Za nastanak krša osim karbonatne podloge koja je podložna trošenju, mora postojati i sekundarna poroznost, odnosno rasjedi te pukotinski sustavi (BIONDIĆ i BIONDIĆ, 2014). Upravo zbog djelovanja orogeneza i tektonike ovog područja na terenu su prisutne sve geomorfološke značajke krša (ČEPELAK, 1985).

Stijene su oblikovane skupom procesa koji se nazivaju okršavanje. Zbog korozivnog djelovanja vode na stijene dolazi do proširivanja rasjeda i pukotinskih sustava. Tako se proširuju pore kroz koje prolazi voda te dolazi do stvaranja dinamičnog hidrogeološkog sustava (BIONDIĆ i BIONDIĆ, 2014). Okršavanjem dolazi do nastanka različitih reljefnih oblika u kršu. Osim speleoloških objekata, čiji će nastanak biti detaljnije opisan, u kršu nastaju i drugi reljefni oblici. Ti reljefni oblici se dijele u dvije kategorije – površinske i podzemne. Površinski su krške skulpture (škrape i kamenice), krške depresije (ponikve, uvale i polja u kršu), krške zaravni i krška uzvišenja (kukovi). Vodne pojave u kršu su poveznica između površinskih i podzemnih krških oblika te se u njih ubrajaju: izvori (vrela u kršu) i ponori, koji onda uslijed procjeđivanja vode stvaraju podzemne krške oblike - jame i špilje (FORD i WILLIAMS, 2007).

U kontekstu razvoja speleoloških objekata procesi koji djeluju na stijene i sedimente objedinjeni su jednim nazivom, a to je speleogeneza. Speleogeneza – nastanak speleološkog objekta – dijeli se na inicijalnu, glavnu i završnu fazu, a grafička interpretacije glavne faze speleogeneze prikazana je slikom 6 (RNJAK i sur., 2019).



Slika 6. Shematski prikaz glavne faze speleogeneze (RNJAK i sur., 2019)

Inicijalna faza predstavlja djelovanje atmosferilija na stijene i postojeće pukotine unutar vadozne zone (primarna poroznost). Na stijene djeluje površinska korozija, odnosno u podzemlju se procjeđuje meteorska voda koja korozivnim djelovanjem proširuje postojeće pukotinske sustave (sekundarna poroznost). S vremenom se oblikuju kanali – krški provodnici koji omogućuju produbljivanje kanala i pukotina unutar epifreatske zone. Inicijalna faza može trajati i milijunima godina (FARRANT i SMART, 2011).

Glavna faza speleogeneze započinje freatskim proširivanjem kanala. U ovoj fazi proto špilja inicijalne faze postaje prava špilja, jer ima stalnu ulogu provodnika vode. Dolazi do spuštanja razine vode i vadoznog produbljivanja kanala. Osim korozije u ovoj fazi se odvija i proces fluvijalne erozije, obzirom na dimenzije kanala. Freatski kanali su stalno zapunjeni vodom što pogoduje djelovanju denudacije. Do spuštanja vodnog lica dolazi uslijed proširivanja freatskih kanala i povećanja skladišnog kapaciteta za vodu u podzemlju. Tako se povećava i volumen vadozne zone, kroz koju voda samo cirkulira – početak nastanka suhih kanala. U ovoj fazi dolazi i do značajnije sedimentacije u vadoznoj zoni (FORD i WILLIAMS, 2007).

Završna faza speleogeneze nastupa kada speleološki objekt prestaje biti aktivan provodnik. Tada dolazi do pojačane sedimentacije i stvaranja siga u vadoznoj zoni. Speleogeneza nije ista za svaki objekt. Intenzitet i površina na koju djeluju procesi okršavanja ovisi o mnogo faktora, poput tektonike područja, litologije, klime, geomorfologije terena i drugih faktora (RNJAK i sur., 2019). Zbog toga se speleogeneza Đulinog ponora, odnosno i cijelog sustava Đula – Medvedica pa i drugih objekata može samo djelomično interpretirati, obzirom da su speleološki objekti, hidrogeološki promatrano, jako kompleksni sustavi (FORD i WILLIAMS, 2007; ČEPELAK, 1985).

4.3 Špiljski sedimenti

Špiljski sedimenti se dijele na sedimente ulaznog dijela, odnosno ulaznog facijesa i interne sedimente, odnosno sedimente unutrašnjeg facijesa. Također, prema mjestu nastanka špiljske sedimente dijelimo na autogene i alogene (RNJAK i sur., 2019).

Prema autorima BOČIĆ i MIŠUR (2019) postoji i podjela špiljskih sedimenata na:

- Kemijske (sige)
- Mehaničke (klastične)
- Biogene (organske)

Prema autorima FORD i WILLIAMS (2007) podjela je malo drugačije i špiljski sedimenti se dijele na :

- Klastične
- Kalcitne, aragonitne i druge karbonatne precipitate
- Ostale špiljske sedimente

Najdetaljnija klasifikacija špiljskih sedimenta dana je u radu autora WHITE (2007), a prijevodom je prilagođena za potrebe ovog rada (tablica 3).

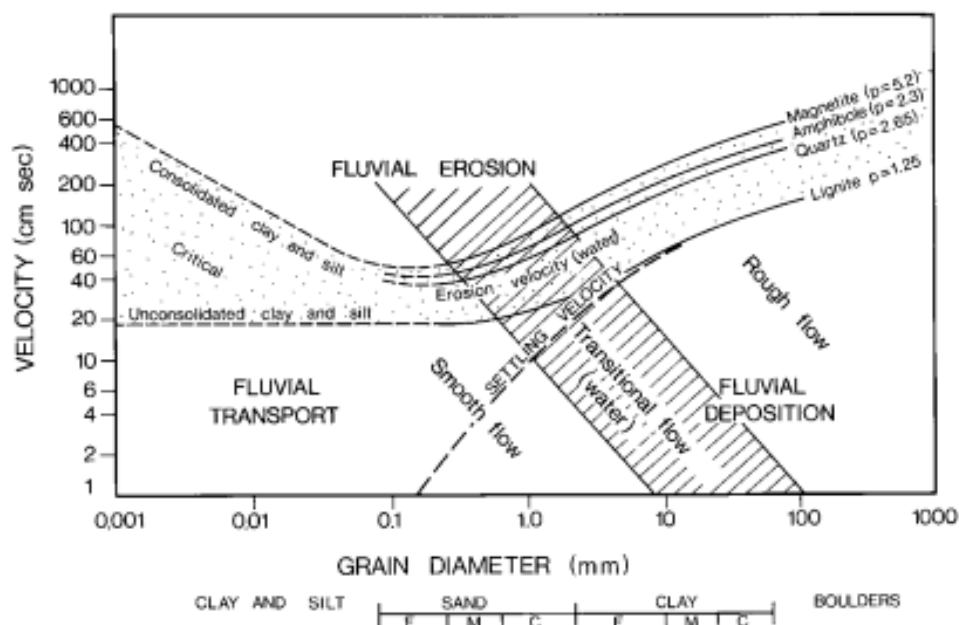
Podkategorije fluvijalnih sedimenata se mogu prikazati na različite načine s obzirom na to da se radi o jako varijabilnim sedimentima kako prema načinu taloženja, tako i prema sastavu, kao što navodi i sam autor. Ovdje su prikazane samo kao primjer, ali nisu jedine podkategorije.

Klastični sedimenti špilja su ili alohtoni fluvijalni ili autohtoni urušni sedimenti. Uslijed smanjenja brzine transporta dolazi do njihove sedimentacije. Ako se radi o većim dimenzijama klastičnih sedimenta, poput gromada i slično, oni su mogli dospjeti u špilju kada je ona još bila u glavnoj fazi speleogeneze (FORD i WILLIAMS, 2007).

Tablica 3. Klasifikacija špiljskih sedimenata prema WHITE (2007)

<p>I. KLASTIČNI SEDIMENTI</p> <p>A. Autohtoni (autogeni) sedimenti</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Produkt trošenja 2. Urušni sedimenti 3. Guano <p>B. Alohtoni (alogeni) sedimenti</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ulazni sipar 2. Infiltrati s površine <ol style="list-style-type: none"> a) Isprani b) Gravitacijski 3. Fluvijalni sedimenti <ol style="list-style-type: none"> a) Organski fluvijalni b) Aluvijalni sedimenti c) Glacijalni sedimenti d) Vulkanoklastični sedimenti 4. Sedimenti debritnog toka 5. Eolski sedimenti
<p>II. KEMIJSKI SEDIMENTI</p> <p>A. Sige/speleotemi</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Saljevi 2. Stalaktiti i stalagmiti <p>B. Evaporiti</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Evaporitne kore 2. Rasuti evaporiti <p>C. Fosfati</p> <p>D. Rezidualni sedimenti</p> <p>E. Led</p>

Faze speleogeneze su inicijalna, glavna i završna faza. Glavnu fazu karakterizira protok vode kroz špilju i potopljenost špilje, a završnu fazu suha, prohodna špilja s mogućim sifonima. Znači da, iako su špilje u glavnoj fazi speleogeneze aktivni provodnik vode, svejedno dolazi do sedimentacije ovisno o veličini zrna i energiji vode (FARRANT i SMART, 2011). Korelacija energije vode i veličine zrna za vrijeme sedimentacije je prikazana na slici 7.

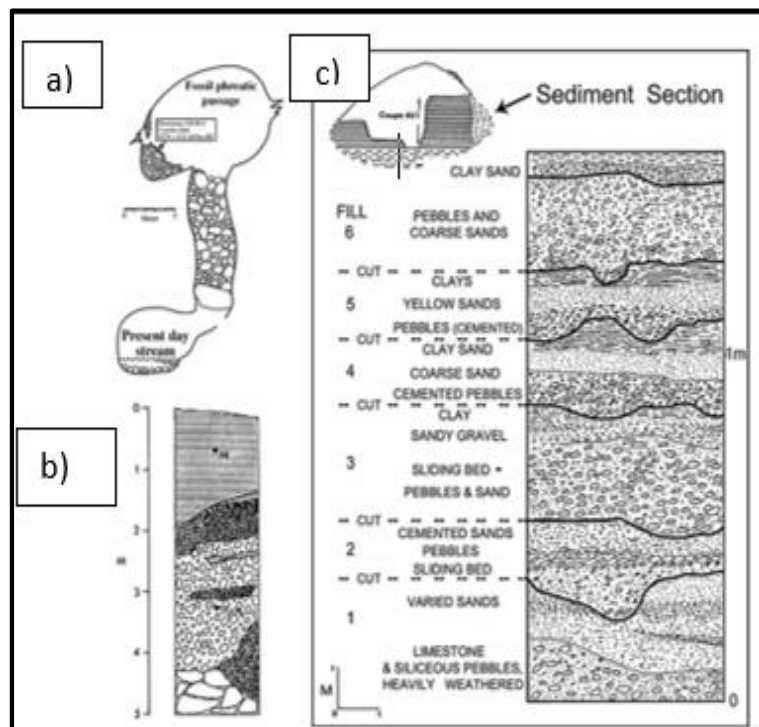


Slika 7. Korelacija energije vode i veličine zrna čestica u mehanizmu sedimentacije (preuzeto iz FORD i WILLIAMS, 2007)

Kod sedimentacije klastičnih sedimenata, u špiljama veliku ulogu imaju i epizodična poplavljanja te kanalska suženja unutar samih speleoloških objekata. Transport klastičnog materijala s okolnih planina, cesta i drugih površina najznačajnije se odvija bujicama uslijed velikih padalina. Mjesto ulaska klastičnih špiljskih sedimenata mogu biti ponikve, urušne ponikve, ponori, pukotine i dr. Većinu klastičnih špiljskih sedimenata čine prah, glina, pijesci te blokovi i kršje (RNJAK i sur., 2019; VESPER i WHITE, 2004). Prah i glina su sitnozrnati sedimenti (veličina zrna < 0,063 mm) koji se u špiljskim kanalima talože iz suspenzije vode za vrijeme uvjeta koji vladaju u poplavama i dugotrajnom izdizanju podzemne vode (RNJAK i sur., 2019; VESPER i WHITE, 2004). Pijesci (0,063 mm – 2 mm) i šljunci (>2 mm) se talože i pri višim energijama vode. Alohtoni pijesak je čest sediment u špiljama zbog uobičajene pojave vapnenaca i pješčenjaka unutar istih bazena, a tako je i sa šljunkom unutar špilja (RNJAK i sur., 2019; FORD i WILLIAMS, 2007).

Uslijed urušavanja dijelova špilje, pod utjecajem gravitacije ili nekog drugog vanjskog faktora (bilo antropogenog, bilo prirodnog) unutar špilje nastaju blokovi i kršja klastičnog materijala. Alogeni klastični blokovi unutar špilja mogu biti glacijalnog podrijetla, tj. transportirani su pomoću ledenjaka (RNJAK i sur., 2019; WHITE, 2007).

Na slici 8 prikazano je kako bi izgledao reprezentativni presjek sedimentacijskog ciklusa unutar špilje (a) i kako to izgleda kada se radio o stvarnim primjerima (b i c).



Slika 8. Prikaz sedimentacijskih presjeka (preuzeto iz FORD i WILLIAMS, 2007)

4.4 Plastika i mikroplastika

Plastika je naziv za razne tipove polimera. Može biti od prirodnih sirovina ili sintetizirana preradom nafte. Plastiku prema sastavu dijelimo na poliestere (PET), polietilene (PE) koji može biti visoke gustoće pa je to onda (HDPE), a može biti i niske gustoće pa se onda radi o (LDPE). Jedan od poznatijih polimera je i polivinilni klorid (PVC), a postoje još i polistiren (PS), polipropilen (PP), najlon (PA), celulozni acetat (CA) i dr. (VALENTIĆ i sur., 2022; FAJKOVIĆ i sur., 2022). Plastika je danas velik problem onečišćenja okoliša s obzirom na to da se proizvodi još od 1869. godine i da je od tada proizvodnja plastike samo u porastu (VALENTIĆ i sur., 2022).

Proizvodnja plastike u svijetu je u stalnom porastu pa tako prema članku autora MARŠIĆ – LUČIĆ i sur. (2018) u Europi je 2016. godine proizvedeno 60 milijuna tona plastike. Na svjetskoj razini, uključujući i količinu koja je proizvedena u Europi, te godine je proizvedeno 335 milijuna tona plastike. S obzirom na tako veliku proizvodnju velika je i količina nezbrinutog plastičnog otpada koji završi u okolišu. To je velik problem s obzirom na to da se plastika ne razlaže, nego se degradira na manje dijelove (VALENTIĆ i sur., 2022). Osim toga što se ne razlaže, plastika također adsorbira potencijalno toksične metale (HILDEBRANDT i sur., 2021). U degradiranom obliku adsorpcija potencijalno toksičnih metala je još veća (FAJKOVIĆ i sur., 2022) te tako onečišćenje može biti transportirano na mnogo veće udaljenosti.

Mikroplastika se definira kao plastične čestice koje su manje od 5 mm. Mikroplastika nastaje degradacijom većih komada plastike i predstavlja veću opasnost za okoliš jer se lakše transportira u odnosu na izvor onečišćenja. Degradacija plastike se događa uslijed skupa procesa koji uključuju i kemijske reakcije i mehaničko usitnjavanje. Neki od primjera degradacije plastike u mikroplastiku su abrazivno djelovanje valova i istovremena hidroliza (kemijska reakcija s vodom), termalna degradacija (pri visokim temperaturama), biodegradacija i druge (BALESTRA i BELLOPEDE, 2022, VALENTIĆ i sur., 2022).

Interakcija plastike, i/ili mikroplastike, te okoliša je jako aktualna tema mnogih istraživanja. Jako je velik broj istraživanja na temu mikroplastike u vodenim okolišima, poput marinskih okoliša (MARŠIĆ – LUČIĆ i sur., 2018; FAJKOVIĆ i sur., 2022, FERNÁNDEZ – GONZÁLEZ i sur., 2021, JUNG i sur., 2018). Mikroplastika je aktualna tema u istraživanjima i za fluvijalne okoliše, odnosno u istraživanjima vezanima za pojavu i transport mikroplastike u fluvijalnim okolišima (MINTENIG i sur., 2019; HORTON i sur., 2017).

U svrhu ovog diplomskog rada determinirana je mikroplastika veličine > 2 mm, a također su determinirani i uzorci mezoplastike. Degradacija plastike može rezultirati i manjim česticama plastike pa zapravo podjela po veličini može izgledati i ovako (MARŠIĆ – LUČIĆ i sur., 2018; FAJKOVIĆ i sur., 2021, HORTON i sur., 2017) :

- Makroplastika ($> 2,5$ cm)
- Mezoplastika (5 mm – 2,5 cm)
- Mikroplastika
 - veća mikroplastika (1 mm – 5 mm)
 - manja mikroplastika (1 μ m – 1 mm)
- Nanoplastika (< 1 μ m)

4.5 Potencijalno toksični metali

Potencijalno toksični metali su metali koji mogu pri povišenim koncentracijama postati toksični za organizme. Potencijalno toksični metali su metali poput arsena, kadmija, olova, cinka i dr. To su metali koji se i prirodno pojavljuju u okolišu, a koji antropogenim i/ili geogenim unosom u okoliš i povećanjem koncentracija mogu postati toksični.

Potencijalno toksični metali su već dugo vremena aktualna tema pa postoje brojni radovi vezani za njihovu akumulaciju i redistribuciju kada su u pitanju marinski i fluvijalni okoliši. O potencijalno toksičnim metalima u fluvijalnim okolišima pisali su autori poput HUANG i sur. (2009), VESPER i WHITE (2004) i dr. Transport i akumulaciju potencijalno toksičnih metala u marinskim okolišima u Republici Hrvatskoj u novije vrijeme opisuju autori MARŠIĆ – LUČIĆ i sur. (2018) te FAJKOVIĆ i sur (2021).

Neki od citiranih radova vezanih za potencijalno toksične metale u speleološkim objektima su radovi autora VESPER i WHITE (2001; 2004) te za području dinarskog krša se ističe rad MATIĆ i sur. (2011). Svi ti radovi interpretiraju interakciju špiljskih sedimentata i potencijalno toksičnih metala.

Autori WHITE i sur. (2001) metale u tragovima u okolišu dijele u tri kategorije:

- „background“ u karbonatnim stijenama
- „background“ u ostalim dijelovima okoliša
- antropogeno uneseni potencijalno toksični metali (na primjer Pb, Zn, Cd, Cu)

Uz to su u radu prikazali povezanost transporta metala u tragovima u interakciji s podzemnim vodama te špiljskim sedimentima.

Autori PREEZ i sur. (2016) opisuju načine transporta potencijalno toksičnih metala pa tako navode kao glavna dva medija vodu i vjetar. U svom radu također citiraju autore VESPER i WHITE (2004), gdje objašnjavaju da se koncentracija potencijalno toksičnih metala u špiljskim sedimentima jako povećava uslijed velike količine padalina i bujičnih poplava.

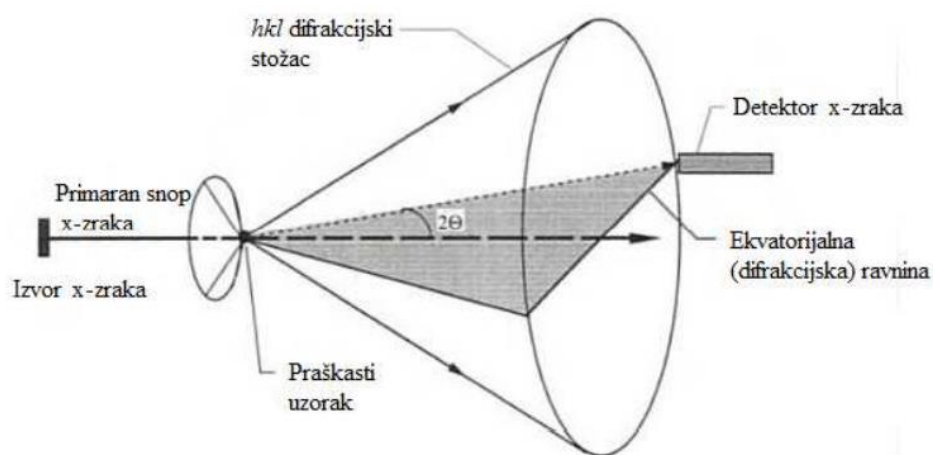
Metoda kojima se mjeri koncentracija potencijalno toksičnih metala na plastici ima mnogo. Neke od njih su masena spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom ili optička emisijska spektroskopija te voltametrijske metode (RAPLJENović, 2022).

4.6 Fazna analiza

Za faznu analizu sedimenata korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu (XRPD). Za analizu je korišten difraktometar *Phillips X'Pert Prom* koji se nalazi na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Za obradu difraktograma korišten je program *X'Pert HighScore Plus* s ICDD (1996) bazom podataka. Za potrebu determinacije minerala glina, izdvojena je frakcija $< 2 \mu\text{m}$ te su izrađeni i snimljeni orijentirani i neorijentirani preparati (STARKEY i sur., 1984).

RENDGENSKA DIFRAKCIJA

Metoda rendgenske difrakcije se koristi za determiniranje mineralnih faza prisutnih u uzorku. Metoda se temelji na Braggovom zakonu koji opisuje postojanje difrakcije pri rendgenskom zračenju. Difrakcija rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala je karakterističan za svaki mineral. Zato se ovom metodom određuje i očitava rendgenogram nepoznatog uzorka i onda se on uspoređuje sa redngenogramima standarda pohranjenima u bazi podataka. Osnovni dijelovi difraktometra su prikazani na slici 9.



Izvor rendgenskog zračenja je rendgenska cijev u kojoj su elektroni u pobuđenom stanju te bivaju usmjereni na metu, odnosno antikatodu. Rendgensko zračenje unutar cijevi je karakteristično i kontinuirano te je usmjereno na uzorak koji je na nosaču.

Uzorak je u obliku praha, a čestice koje ga sačinjavaju mogu biti orijentirano i neorijentirano posložene. Orijetirano složene čestice su posložene paralelno. Neorijentirani preparati su važni iz razloga što su čestice kod takvih preparata složene na različite načine, pa je moguće dobiti intenzitete karakteristične za različite mrežne ravnine. Uzorak se snima pod različitim kutevima upada snopa rendgenskog zračenja kako bi se zabilježile promjene intenziteta ovisno o promjeni kuta. Braggovim zakonom je objašnjena pravilnost koja mora biti zadovoljena kako bi uopće došlo do difrakcije na mrežnoj ravnini. To znači da moraju biti zadovoljeni geometrijski uvjeti i njihov međuodnos, a to je prikazano jednadžbom Braggova zakona:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (n=1,2,3,\dots)$$

gdje n predstavlja cijeli broj, odnosno red difrakcije, λ valnu duljinu zračenja, d_{hkl} međumrežni razmak, a θ kut difraktiranog odnosno upadnog snopa rendgenskih zraka na mrežnu ravninu indeksa hkl . Konačno, do difrakcije na skupu mrežnih ravnina hkl doći će samo ako je za kut upadnog snopa θ_{hkl} razlika u hodu između zraka difraktiranih s dviju susjednih međumrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.

Frakcija glina je prirodni materijal koji sadržava sitnozrnate minerale (red veličine u geologiji i pedologiji $< 2 \mu\text{m}$), organsku tvar i tragove metalnih oksida. Sitnozrnati minerali koji uzrokuju specifična svojstva glina su filosilikati i ostali minerali. Mnoga specifična svojstva glina su posljedica malih dimenzija minerala, odnosno velike specifične površine. Ti minerali uzrokuju plastičnost gline uz prisutnost vode, odnosno nakon sušenja i pečenja postaju kruti. Glina nastaje trošenjem primanih stijena pod djelovanjem atmosferilija i drugih utjecaja (mehaničko, kemijsko i organsko raspadanje). Determinacija minerala glina se zasniva na utvrđivanju njihovih struktura i to su većinom hidratizirani alumosilikati, u kojima su dominantne ionske veze.

Što se tiče same analize prvo se radi analiza cjelovitog kemijski netretiranog uzorka tzv. *bulk* uzorka. Zatim se iz uzoraka izrađuju orijentirani i neorijentirani uzorak iz glinovite frakcija $< 2 \mu\text{m}$ kako bi se determinirali minerali glina u uzorcima.

RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA SEDIMENTA (CJELOVITOG UZORKA – *bulk*)

Prah koji se dobije usitnjavanjem sedimenta stavlja se u aluminijski nosač, tako da se površina uzorka zagladi, kružnim pokretima, pokrovnim stakalcem. Izgled *bulk* uzorka prikazan je slikom 10. XRPD analizom ovakvog uzorka dobivamo informacije o mineralima koji su prisutni.



Slika 10. Cjeloviti uzorak ĐULA 4 u aluminijskom nosaču, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

IZDVAJANJE GLINOVITE FRAKCIJE (< 2 μ m)

Izdvojeno je otprilike 30 grama usitnjenog do frakcije < 2 μ m i kemijski netretiranog uzorka i prebačen je u laboratorijsku čašu od 600 mL. potom je dodana destilirana vode do pola čaše (300 mL) i miješano je staklenim štapićem dok se uzorak nije razmuljio. Nakon što se uzorak dovoljno dugo miješao, Pripremljene su kivete za centrifugu. Dvije plastične kivete su označene flomasterom na visini od 6 i 10 cm od dna kivete. U stupcu od 4 cm izdvojena je frakcija manja od 2 μ m. U označene kivete preliven je „razmuljeni“ uzorak do polovine od prve oznake (otprilike do 3 cm od dna kivete), a do gornje oznake (10 cm) te je dodana destilirana voda nakon čega je kiveta zatvorena. Suspenzije su se dobro promiješale mućkanjem kako bi se postigla što veća homogenost.

Uzorak u kivetama je centrifugiran na 1000 rpm (*rounds per minute* = okretaja u minuti) 2 minute i 45 sekundi. Uzorci su centrifugirani u instrumentu *Centrica* (Slika 11). Separacija se odvijala na temelju veličine zrna po principu Stokesovog zakona. Nakon centrifugiranja špricom je izvučena vodena suspenziju iz stupca od 4 cm. Suspenzija je prenošena u novu laboratorijsku čašu od 600 mL.



Slika 11. Centrifuga u Laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

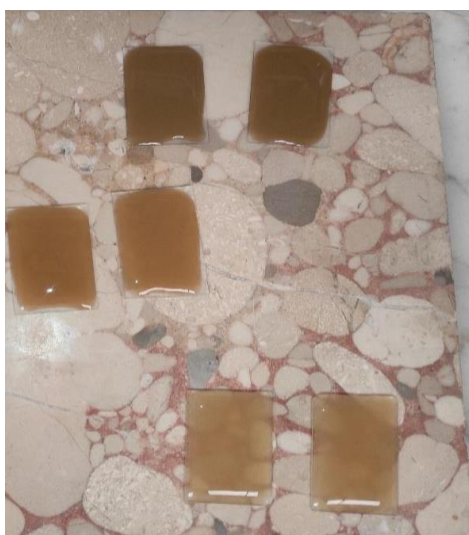
U kivete je dodana destilirana voda do gornje oznake na kiveti (10 cm), ponovno su „izmućkane“ te centrifugirane na istim postavkama kao što je opisano gore. Uzorak je bio centrifugiran devet puta kako bi se izdvojilo što više glinovite frakcije. Suspenzija se ostavila kako bi se glinovita frakcija u potpunosti istaložila. Zatim je suvišak vode dekantiran, a iz istaložene glinovite frakcije su izrađeni orijentirani i neorijentirani preparati (STARKEY i sur., 1984).

IZRADA ORIJENTIRANIH PREPARATA

Ostatak u čaši je nakon dekantiranja (glinovita frakcija $< 2 \mu\text{m}$) dobro promiješan zbog postizanja homogenosti suspenzije. Volumen suspenzije mora biti što manji kako bi glinovita komponenta imala što veću gustoću. Napravljena su dva preparata. Pripremljena su dva predmetna stakalca koja su matirana brušenjem prahom 500, zbog boljeg prianjanja čestica glina, a s druge glatke strane je napisana oznaka uzorka dijamantnom olovkom. Pomoću kapaljke je nakapavana homogena vodena suspenzija (STARKEY i sur., 1984). Orijetirani preparati izrađeni sa svrhom istraživanja mineralogije sedimenata Đulinog ponora prikazani su na slici 12.

IZRADA NEORIJENTIRANIH UZORAKA

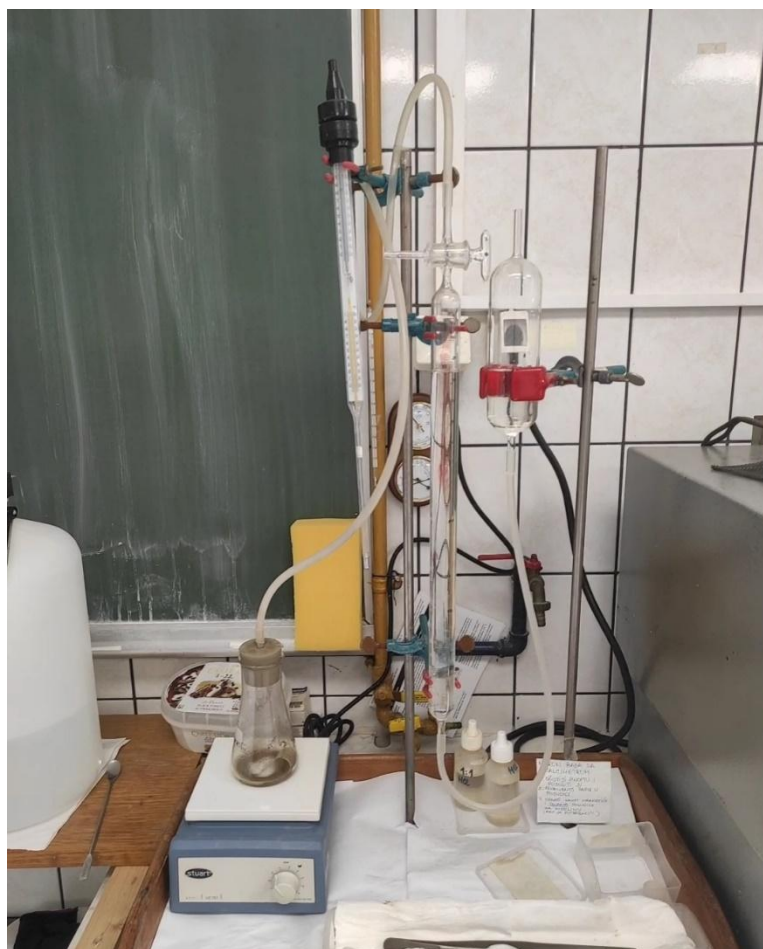
Pripremljeni su iz ostatka glinovite frakcije koja je ostala nakon nakapavanja i izrade orijentiranih preparata. Ostatak suspenzije potom je stavljen na sušenje i nakon sušenja, suhi je agregat sastrugan i zdrobljen. Kada su dovoljno usitnjeni, uzorci su stavljeni u metalne nosače i snimani su XRD-om.



Slika 12. Orijetirani preparati uzoraka ĐULA 2, 4 i 6 u Laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

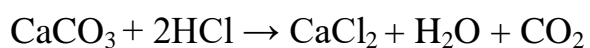
4.7 Kalcimetrija

Udio karbonata u sedimentu se određuje metodom koja se zove kalcimetrija. Udio karbonata se određuje volumetrijskim mjerenjem oslobođenog CO₂ kao posljedice reakcije uzorka karbonata s klorovodičnom kiselinom. Klorovodična kiselina (HCl) je razrijeđena u omjeru 1:10. Udio karbonata se mjeri Scheiblerovim kalcimetrom koji je prikazan na slici 13.



Slika 13. Scheiblerov kalcimetar, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

Reakcija karbonata u sedimentu i klorovodične kiseline je prikazana reakcijom:



Razvijeni CO₂ je mjereno u graduiranoj cijevi kalcimetra i preračunavan je u postotak CaCO₃ prema formuli 1:

$$\frac{\%CaCO_3 = mL\ CO_2 \times F_{t,p} \times 2,274 \times 100}{mg(uzorak)} \quad (\text{formula 1})$$

Gdje je mL CO₂ volumen oslobođenog CO₂ uslijed reakcije kalcijevih soli i klorovodične kiseline, a F_{t,p} faktor je težina 1 mL CO₂ pri temperaturi i tlaku provođenja analize koji se iščitava iz tablice koja je prikazana slikom 14.

°C	tlak u mm Hg						
	752	754	756	758	760	762	765
26	1.816	1.822	1.829	1.835	1.840	1.845	1.849
25	1.823	1.829	1.836	1.842	1.847	1.852	1.856
24	1.829	1.835	1.842	1.848	1.853	1.858	1.862
23	1.835	1.841	1.848	1.854	1.859	1.864	1.868
22	1.841	1.847	1.854	1.860	1.865	1.870	1.875
21	1.848	1.854	1.861	1.867	1.872	1.877	1.882
20	1.854	1.860	1.867	1.873	1.878	1.883	1.888
19	1.860	1.866	1.873	1.879	1.884	1.889	1.894

Slika 14. Tablica p-t za određivanje faktora F u formuli izračunavanja udjela karbonata, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

UZORCI I PRIPREMA UZORAKA

Na tehničkoj vagi je izvagano oko 200 miligrama standarda kalcijevog karbonata po dva puta kako bi se provjerila točnost Scheiblerova kalcimetra. Za svaki uzorak su izvagane po dvije odvage od minimalno 350 miligrama uzorka. Dvije odvage su napravljene radi provjere točnosti jednog rezultata prema drugom.

Za točno određivanje oslobođenog volumena CO_2 tlak u kalcimetru se trebao ujednačiti s vanjskim tlakom, a to se postiglo okretanjem ventila na graduiranoj cijevi te pomicanjem cijev u kojoj se nalazi zakiseljena voda. Cijev u kojoj se nalazi zakiseljena voda je namještena na određenu visinu, tako da se volumen vode unutar cijevi koja je graduirana, nalazio na nuli.

Odvagani uzorak je stavljen u reakcijsku Erlenmeyerovu tikvicu. U tikvici se nalazili i magnet te mala plastična čaša s 5 mL HCl-a (1:10). Tikvica je zatvorena s gumenim čepom iz kojeg je izlazila cijev koja je spojena na cijev kalcimetra u kojoj se nalazi voda. Tako je dobiven zatvoreni sustav. Pokretanjem magnetske miješalice dolazi do reakcije između standarda i klorovodične kiseline. Oslobođen je CO_2 čiji je volumen praćen na graduiranoj cijevi. Promjenu volumena unutar graduirane cijevi pratilo se spuštanjem pokretne cijevi u kojoj je zakiseljena voda. Nakon pet minuta reakcije cijeli sustav je ostavljen u mirovanju još jednu minutu. Nakon toga je očitana volumen oslobođenog CO_2 i izračunan je postotak CaCO_3 prema formuli 1. Na slici 15 su prikazani uzorci na kojima je provedena metoda kalcimetrije, a u tablici 4 su prikazane mase svih uzoraka.



Slika 15. Uzorci za kalcimetriju, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

Za potrebu diplomskog rada analizirano je 11 uzoraka. Od 10 uzoraka iz Đulinog ponora, prvih 8 navedenih u tablici prosijano je kroz sito od 2 mm, a zadnja dva D3 naplavni i D7 su prosijani kroz sito od 4 mm.

Tablica 4. Popis uzoraka za kalcimetriju i njihove mase

OZNAKA UZORKA	BROJ ČAŠE	ODVAGA
Standard	1	200,8 mg
	2	204,6 mg
D2	3	353,2 mg
	4	375 mg
D3 naplavni	5	366,1 mg
	6	370,1 mg
D3 površinski	7	362,5 mg
	8	358,4 mg
D4	9	358,7 mg
	10	365,2 mg
D5	11	366,9 mg
	12	353,4 mg
D6	13	373,8 mg
	14	352,3 mg
D7	15	377,3 mg
	16	363,9 mg
D8	17	361 mg
	18	372 mg
D3 naplavni prosijan na 4mm	19	355,8 mg
	20	359,5 mg
D7 prosijan na 4 mm	21	366,8 mg
	22	369,2 mg

4.8 Voltometrija

Voltometrija je elektrokemijska analitička metoda koja se zasniva na skupu elektroanalitičkih metoda za kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzoraka. Zasniva se na tome da se napon – signal pobude – pušta kroz otopinu koja se nalazi u elektrokemijskoj ćeliji te se elektroni usmjeravaju između referentne i radne elektrode. Tada se mjeri signal odaziva – struja koja teče između elektrode i protuelektrode. Signal odaziva se mjeri kao funkcija narinutog napona. Elektrokemijska ćelija u voltometrijskim metodama sadrži tri elektrode: radnu elektrodu, referentnu elektrodu i protuelektrodu (SCHOLZ, 2015; CUCULIĆ i BRANICA, 2002)

Za ovaj diplomski rad je korištena elektroanalitička metoda diferencijalne pulsne voltetrije s anodnim otapanjem. Korištena je s ciljem određivanja količine potencijalno toksičnih metala na površini plastike. Određivane su koncentracije kadmija, olova, bakra i cinka jer ti metali tvore amalgame sa živom.

Praktični dio, odnosno metoda voltetrije je rađena u laboratoriju Instituta Ruđer Bošković, na Zavodu za istraživanje mora i okoliša. Instrument koji je korišten za analizu je prikazan na slici 16.



Slika 16. Instrument za voltetriju u laboratoriju Zavoda za istraživanje mora i okoliša, IRB

PRIPREMA UZORAKA

Voltometrija s anodnim otapanjem funkcionira tako da dolazi do otapanja pretkoncentriranog analita i akumulacije istog na živinoj radnoj elektrodi. Akumulacija metala se odvija pri manjem potencijalu od redukcijskog potencijala analiziranih metala. Tako dolazi do stvaranja amalgama. Podizanjem napona dolazi do oksidacije, metali izlaze iz živine kapi te nastaje signal odaziva – nastaje val struje čija visina je proporcionalna njihovoj koncentraciji u otopini (BUFFLE i TERCIER-WAEBER, 2005; RAPLJENVIĆ, 2022).

Uzorci plastike su isprani koncentriranim kiselinama HNO_3 (3 mL) i HClO_4 (2 mL) kako bi se metali odvojili od plastike. Plastika je stajala 24 sata unutar kiseline te je nakon toga otopina prebačena u odmjerne tikvice koje su dopunjene s još kiseline do 100 mL. Nakon toga je otopina prebačena u bočice te je zatim izložena UV zračenju zbog uklanjanja prisutne organske tvari čime je dodatno povećana osjetljivost metode. Dobivena otopina je razrijeđena vodom.

POSTUPAK

Prije početka voltometrijskog snimanja, u otopinu je dodan NaOH kako bi se otopini smanjila kiselost jer je tako poboljšana osjetljivost metode. Zatim se pH podigao na 2 i pri tom pH metodom voltetrije s anodnim otapanjem su određivani kadmij, olovo i cink. Raspon radnog potencijala za skoro sve uzorke je bio od -0,75 do +0,2 V, s akumulacijom pri potencijalu -0,8 V te vremenom depozicije od 180 sekundi.

Kako bi se odredila koncentracija cinka bilo je potrebno dodatno podignuti pH puferom do oko 3,5. To je bilo potrebno napraviti jer pik cinka izlazi na potencijalu (oko -1). Pufer pH je dodan kako pik cinka ne bi bio prekriven valom oksidacije vodika. Pošto se radi o uzorcima iz špilje u analizi je korištena dodatna kalibracija. Korištena je metoda standardnih dodataka, a to znači da je prvo sniman voltamogram uzorka te je zatim na osnovu tih podataka određivana koncentracija i volumen svakog standardnog dodatka zasebno (BUFLLE i sur., 2005).

4.9 Spektrometrija s Fourierovom transformacijom

Danas su dostupne mnoge metode za determiniranje vrste plastike pa se tako osim spektrometrije upotrebljavaju i elektronski mikroskopi, metode termalne analize, a i druge vrste spektroskopije (FERNÁNDEZ – GONZÁLEZ i sur., 2021). Za ovaj diplomski rad je korištena spektrometrija s Fourierovom transformacijom, a korišten je Tensor 27 spektrometar, raspona spektra svjetlosnog izvora $7500 - 370 \text{ cm}^{-1}$. Na slici 17 je prikaz spektrometra korištenog za identifikaciju vrsta plastičnih polimera sa svrhom izrade ovog diplomskog rada.

U osnovi, radi se o spektrometriji koja služi određivanju položaja i intenziteta karakterističnih apsorpcijskih vrpca analizirane tvari. Identifikacija tvari se postiže usporedbom infracrvenog spektra nepoznatog uzorka s infracrvenim spektrima determiniranih tvari koje se nalaze u bazi podataka (GÜNZLER i GERMLICH, 2006).



Slika 17. FTIR spektrometar u Laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

Ono što FTIR razlikuje od osnovnog infracrvenog spektrometra je to da FTIR nije spektrometar s monokromatskim disperzijskim aparatima, nego je spektrometar s interferencijskim linearnim filterom. To znači da FTIR uslijed mnogostruke refleksije polikromatskih zraka na kraju rezultira interferogramom koji prikazuje IR zračenje ovisno o pomaku pokretnog zrcala iz položaja 1 u položaj 2.

Taj podatak se digitalizira Fourierovom transformacijom (algoritmom) te se tako dobije konačan rezultat, a to je IR spektar cijelog spektralnog područja (GÜNZLER i GERMLICH, 2006).

Kod snimanja uzoraka korištena je prigušena totalna refleksija odnosno *Attenuated total reflection* (ATR) s dijamantom kao internim refleksijskim elementom. Ova tehnika nije destruktivna jer se uzorak direktno pritisnuo na refleksijski element s visokim indeksom loma bez potrebe usitnjavanja, priređivanja otopina i slično. S obzirom na to da je ATR spektar neovisan o debljini uzorka ova tehnika omogućuje snimanje i debljih uzoraka.

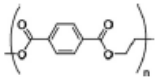





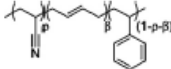
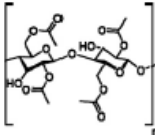
Baza podataka korištena za identifikaciju vrsta polimera je interna baza podataka. Benefiti korištenja ove metode su da je brza i ekonomski isplativa.

Prvi set uzoraka za analizu se sastojao od krupnijih komada plastike koji su se koristi/ili za voltametriju. Uzorci su vidljivi na slici 18.



Slika 18. Uzorci mezoplastike korišteni za voltametriju i kasnije za identifikaciju na FTIR-u, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

Za kasniju analizu rezultata dobivenih FTIR spektroskopijom korišten je članak autora JUNG i sur. (2018), a grafički prikaz najučestalijih polimera u uzorcima iz okoliša i njihove karakteristične apsorpcijske vrpce čije su vrijednosti korištene za identifikaciju i u ovom radu su prikazani na slici 29.

Polymer	Resin code	Chemical structure	Absorption bands (cm^{-1}) used for identification*	Assignment	Reference in addition to this study
Polyethylene terephthalate (PETE)	1		1713 (a) 1241 (b) 1094 (c) 720 (d)	C=O stretch C-O stretch C-O stretch Aromatic CH out-of-plane bend	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
High-density polyethylene (HDPE)	2		2915 (a) 2845 (b) 1472 (c) 1462 (d) 730 (e) 717 (f)	C-H stretch C-H stretch CH ₂ bend CH ₂ bend CH ₂ rock CH ₂ rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polyvinyl chloride (PVC)	3		1427 (a) 1331 (b) 1255 (c) 1099 (d) 966 (e) 616 (f)	CH ₂ bend CH bend CH bend C-C stretch CH ₂ rock C-Cl stretch	Beltran and Marcilla, 1997; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Low-density polyethylene (LDPE) or linear LDPE (LLDPE)	4	 R = H or alkyl (LLDPE), PE (LDPE)	2915 (a) 2845 (b) 1467 (c) 1462 (d) 1377 (e) 730 (f) 717 (g)	C-H stretch C-H stretch CH ₂ bend CH ₂ bend CH ₃ bend CH ₂ rock CH ₂ rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polypropylene (PP)	5		2950 (a) 2915 (b) 2838 (c) 1455 (d) 1377 (e) 1166 (f) 997 (g) 972 (h) 840 (i) 808 (j)	C-H stretch C-H stretch C-H stretch CH ₂ bend CH ₃ bend CH bend, CH ₃ rock, C-C stretch CH ₃ rock, CH ₃ bend, CH bend CH ₃ rock, C-C stretch CH ₂ rock, C-CH ₃ stretch CH ₂ rock, C-C stretch, C-CH stretch	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Polystyrene (PS)	6		3024 (a) 2847 (b) 1601 (c) 1492 (d) 1451 (e) 1027 (f) 694 (g) 537 (h)	Aromatic C-H stretch C-H stretch Aromatic ring stretch Aromatic ring stretch CH ₂ bend Aromatic CH bend Aromatic CH out-of-plane bend Aromatic ring out-of-plane bend C-H stretch	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)	7	 ABS is mixture of <i>cis</i> , <i>trans</i> , and vinyl isomers, linear and crosslinked	2922 (a) 1602 (b) 1494 (c) 1452 (d) 966 (e) 759 (f) 698 (g)	Aromatic ring stretch Aromatic ring stretch CH ₂ bend =C-H bend Aromatic CH out-of-plane bend, =CH bend Aromatic CH out-of-plane bend C-H stretch	Verleye et al., 2001
Cellulose acetate (CA)	7		1743 (a) 1368 (b) 904 (c) 600 (d)	C=O stretch CH ₃ bend Aromatic ring stretch or CH bend O-H bend	Ilharco and Brito de Barros, 2000; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007

Slika 19. Literatura koja je korištena za interpretaciju podataka dobivenih FTIR spektrometrom (preuzeto iz JUNG i sur., 2018)

4.10 Separacija mikroplastike iz sedimenta

Najčešće korištena metoda za izdvajanje mikroplastike iz sedimenta je metoda razdvajanja na osnovu gustoće otopine (RIDDELL, 2022). Otopine koje se koriste su otopine poput NaI otopine, NaCl otopine, SPT otopine, a prije se koristila i $ZnCl_2$ otopina, ali više nije u uporabi zbog toksičnih svojstava (RIDDELL, 2022; NAVA i LEONI, 2021)

Uzorci sedimenta su prvo tretirani vodikovim peroksidom kako bi se uklonila organska tvar. Nakon nekoliko dana trajanja reakcije, kada je sva organska tvar izreagirala, uzorak je nošen na vakuumsku filtraciju. Na vakuumskoj filtraciji uzorak je ispiran tri puta destiliranom vodom zbog uklanjanja peroksida iz uzorka kao što je prikazano na slici 20. Idući korak je uklanjanje karbonatne komponente octenom kiselinom. Nakon reagiranja uzorka s octenom kiselinom uzorak je dekantiran i opet je ispiran destiliranom vodom uz vakuumsku filtraciju.

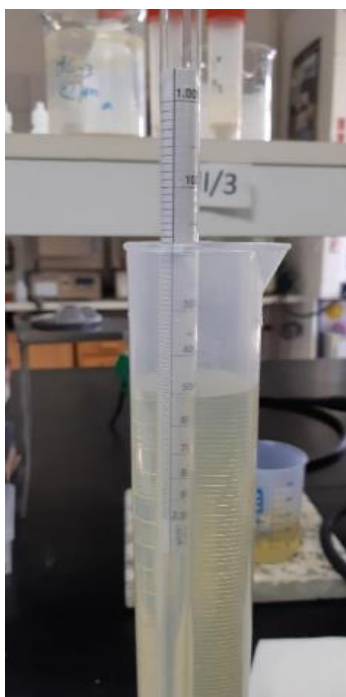


Slika 20. Uklanjanje karbonata iz uzoraka reakcijom s H_2O_2 , Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

SPT otopina korištena za izradu ovog diplomskog rada je otopina koja je koristila za izdvajanje mikroplastike na osnovu razlike u gustoći, a dobivena je otapanjem natrijevog polivolframata u vodi. Prema teoriji će mikroplastika plutati na površini, a ostali materijali iz sedimenta će potonuti (THOMAS i sur., 2020).

Prednost ove metode je u tome što je ekonomski isplativa i nije štetna za okoliš. Ekonomski je isplativa jer se isparavanjem vode iz otopine opet dobije prah natrijevog polivolframata koji se nakon toga može ponovno koristiti.

Natrijev polivolframata je anorganski spoj koji ima 25 puta veću viskoznost od vode, a raspon gustoće mu je $1,01 - 3,08 \text{ g/cm}^3$. Za potrebe izdvajanja mikroplastike iz uzoraka uzorkovanih u Đulinom ponora korištena je vodena otopina natrijevog polivolframata gustoće $1,6 \text{ g/cm}^3$ (THOMAS i sur., 2020; ENDERS i sur., 2020). Za provjeru gustoće korišten je aerometar kao što je prikazano na slici 21.



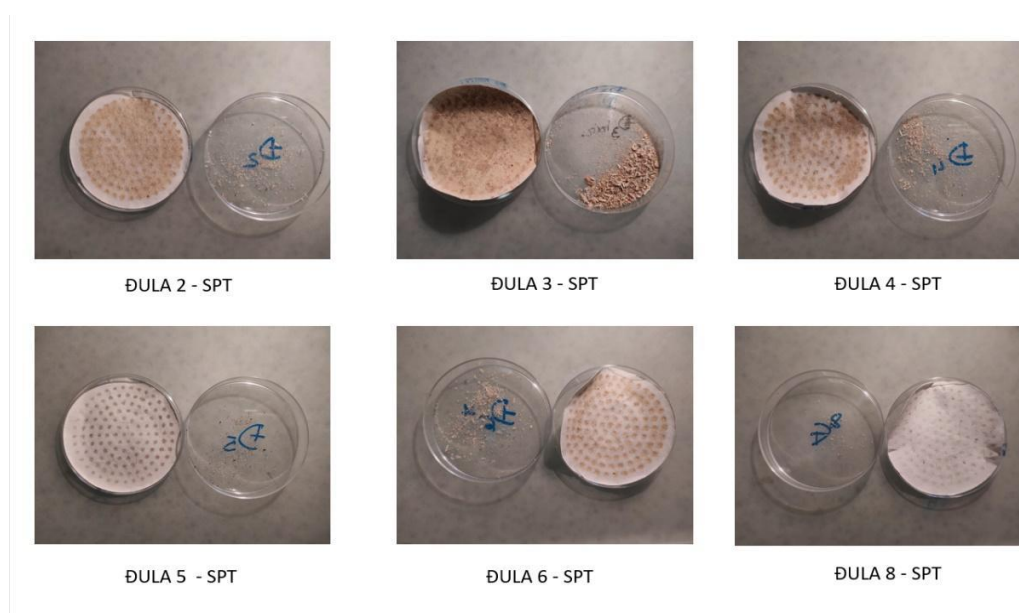
Slika 21. Aerometar korišten za točno određivanje gustoće SPT otopine, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

Svi uzorci čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$ su zatim izvagani. Zatim je izdvojena mikroplastika iz 6 uzoraka prikazanih na slici 22. Mase uzoraka prije izdvajanja mikroplastike su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Mase uzoraka čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$

UZORAK	MASA UZORKA (g)
ĐULA 2 SPT	0,0176
ĐULA 3 SPT	0,2399
ĐULA 4 SPT	0,0328
ĐULA 5 SPT	0,008
ĐULA 6 SPT	0,0727
ĐULA 8 SPT	0,0032

Na slici 22 su prikazani uzorci nakon reakcije s vodikovim peroksidom te nakon vakuumske filtracije uslijed koje su isprani destiliranom vodom. Svi uzorci su paralelno fotografirani pod lupom. Nakon fotografiranja ukupnih uzoraka, fotografirani su i zasebni uzorci, a slike zasebnih uzoraka se nalaze u poglavlju Prilozi.

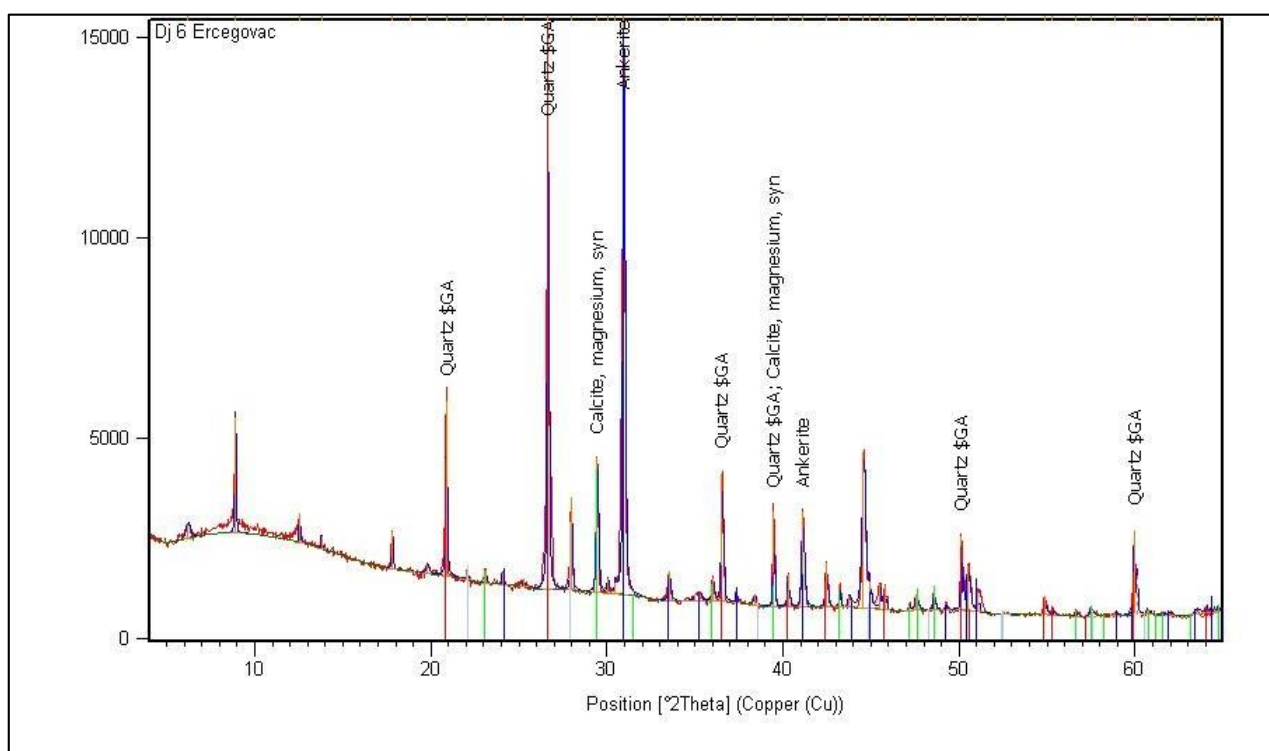


Slika 22. Uzorci čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$ nakon izdvajanja SPT metodom, Laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda, PMF

5. REZULTATI

5.1 Fazna analiza

Uzorak Đula 2 je uzorkovan unutar Poljakove dvorane, a uzorci Đula 4 i Đula 6 su uzorkovani unutar Desnog kanala kao što je prikazano na slici 5. Podaci dobiveni snimanjem obrađeni su u programu *X'Pert HighScore Plus* s ICDD (1996) bazom podataka. Svi uzorci su imali sličan mineralni sastav te su svugdje utvrđeni kvarc i kalcit. To je i prikazano na rendgenogramu uzorka Đula 6 slikom 23.



Slika 23. Rendgenogram uzorka Đula 6

Ipak postoje određene mineralne faze koje se pojavljuju samo u određenom uzorku pa su pojedinačni rezultati fazne analize prikazani tablicom 6. Mineral iz grupe feldspata je prisutan jedino u uzorku ĐULA 2. Dolomit je prisutan samo u uzorku ĐULA 4, a ankerit u uzorku ĐULA 6.

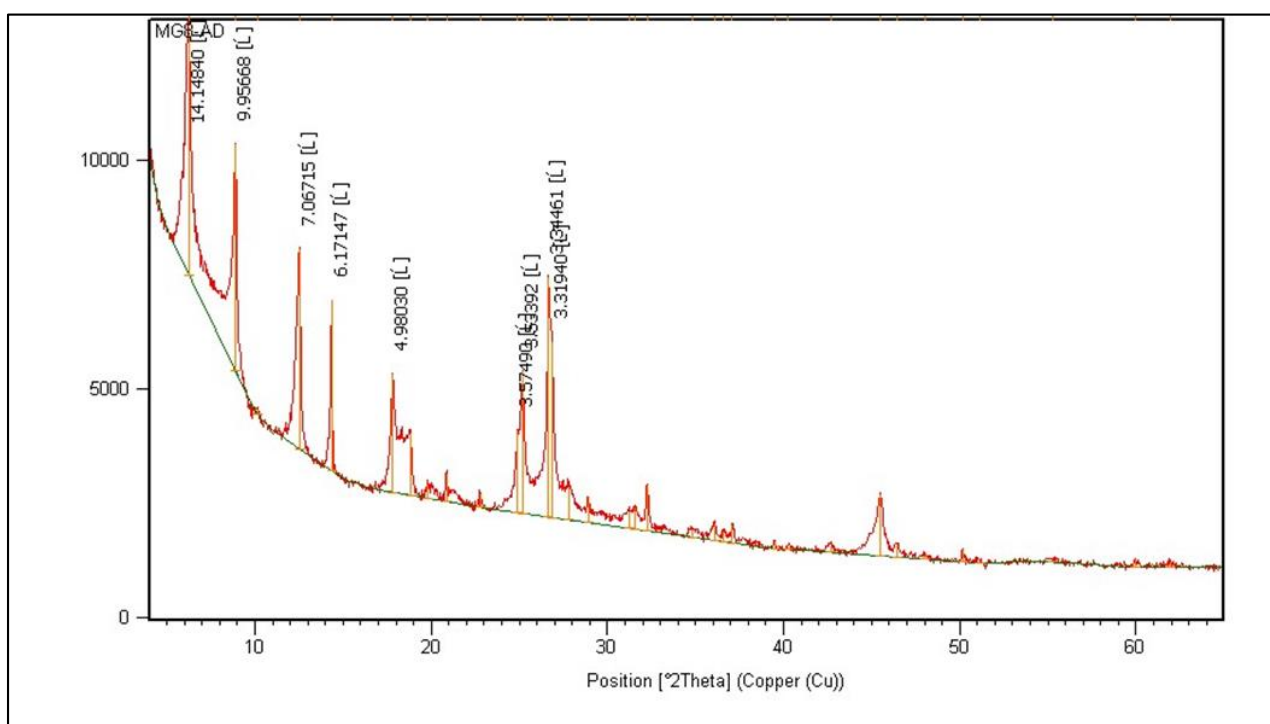
Tablica 6. Mineralne faze koje su prisutne u *bulk* uzorcima označene su plusom

	MINERAL IZ GRUPE FELDSPATA	KVARC	KALCIT	DOLOMIT	ANKERIT
ĐULA 2	+	+	+		
ĐULA 4		+	+	+	
ĐULA 6		+	+		+

MINERALOGIJA GLINA

Određivanje minerala glina je napravljeno na reprezentativnom, orijentiranom uzorku ĐULA 4. Na slici 24 su na rendgenogramu prikazani difrakcijski maksimumi na 14, 10 i 7 Å.

Prema autoru BROWN (1963) difrakcijski maksimumi na 14 Å je karakteristični difrakcijski maksimum klorita, difrakcijski maksimum na 10 Å je karakterističan za illit, a difrakcijski maksimum na 7 Å pripada kaolinitu. Maksimum na 6,17147 Å je vjerojatno aluminijev hidroksid, odnosno boehmit. Kako bi se ovi rezultati potvrdili uzorak je potrebno dodatno tretirati s etilen – glikolom te nakon toga žariti. Na taj način se radi provjera postojanja bubrećih glina u uzorku (STARKEY i sur., 1984).

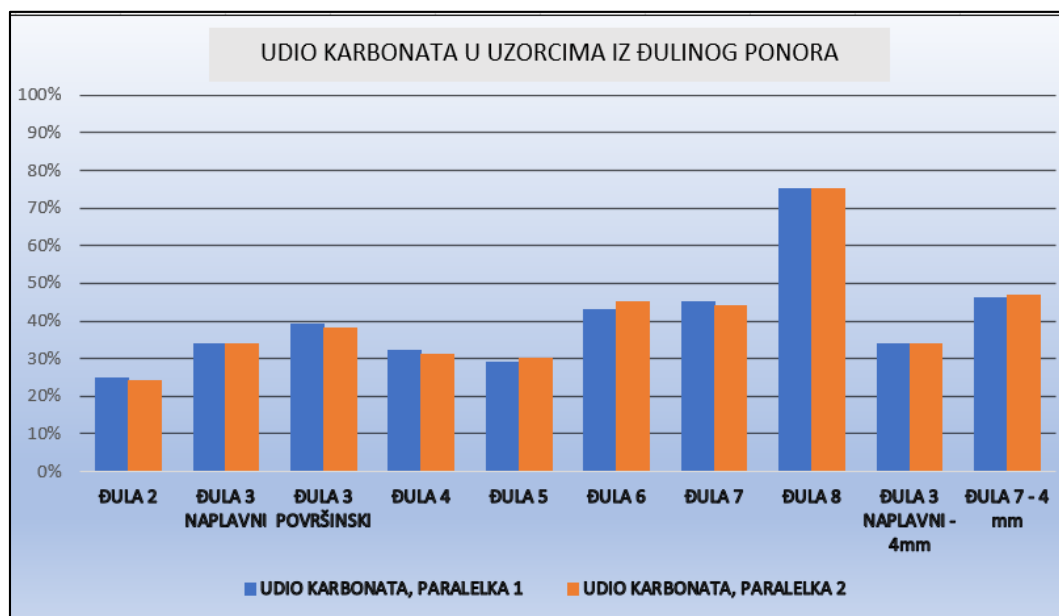


Slika 24. Rendgenogram uzorka ĐULA 4

5.2 Kalcimetrija

Na grafu 2 je prikazan udio karbonata u svih 10 uzoraka. Ispod grafa se nalazi i tablica s podacima. Kod rezultata dobivenih za standarde, standardna devijacija je +/- 2%, a za rezultate kalcimetrije stvarnih uzorka je +/- 3%

Graf 2. Rezultati kalcimetrije



Rezultati analize udjela karbonata u uzorcima pokazuju značajne varijacije u odnosu na srednju vrijednost udjela karbonata, u rasponu od 25 % do 75 %. Prosječna vrijednost udjela karbonatne komponente u uzorcima je 40 %. Najmanji udio karbonata sadrži sediment uzorkovan u Poljakovoj dvorani, a najveći udio sadrži sediment uzorkovan pri samom ulazu u Đulin ponor. Prema rezultatima je vidljivo da sedimenti koji su uzorkovani bliže ulazu u Đulin ponor (ĐULA 6, ĐULA 7 i ĐULA 8) imaju veći udio karbonatne komponente od sedimenta koji su uzorkovani unutar kanala speleološkog objekta (ĐULA 2, ĐULA 3 NAPLAVNI i ĐULA 3 POVRŠINSKI).

5.3 Voltometrija

Iz tablice 7 je vidljivo da je povišen maseni udio cinka, u odnosu na prosjek, na uzorcima ĐULA 1 i ĐULA 2. Prosječan maseni udio cinka u uzorcima je 27,83 $\mu\text{g/g}$.

Maseni udio kadmija je bio manji u svim uzorcima, u odnosu na udjele cinka, olova i bakra. Najveći maseni udio kadmija je bio na uzorku ĐULA 3G. Prosječni maseni udio kadmija u uzorcima je 0,014 $\mu\text{g/g}$. Maseni udio olova je bio najviši na uzorcima ĐULA 1 i ĐULA 3K. Prosječni maseni udio olova je 2,68 $\mu\text{g/g}$. Najveći maseni udio bakra je zabilježena na uzorku ĐULA 3E, osim toga je zabilježen povišeni maseni udio na uzorcima ĐULA 3G i ĐULA 3K. Prosječni maseni udio bakra je 1,74 $\mu\text{g/g}$.

Tablica 7. Maseni udio potencijalno toksičnih metala u uzorcima plastike

Uzorak	masa uzorka /g	maseni udio metala ($\mu\text{g/g}$)							
		Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
ĐULA 1	0,047	307,74	21,64	0,021	0,021	21,28	1,60	0,87	0,11
ĐULA 2	0,147	30,42	3,92	0,007	0,000	2,53	0,07	1,62	0,11
ĐULA 3A	1,012	11,67	1,01	0,022	0,004	2,48	0,23	0,38	0,05
ĐULA 3B	0,922	2,09	0,19	0,004	0,001	0,39	0,01	0,29	0,04
ĐULA 3C	0,739	2,55	0,17	0,009	0,007	0,86	0,13	0,63	0,10
ĐULA 3D	1,048	2,51	0,27	0,005	0,001	0,60	0,11	0,43	0,04
ĐULA 3E	0,491	3,69	0,52	0,008	0,004	0,93	0,23	7,51	1,21
ĐULA 3F	0,495	9,08	0,40	0,028	0,002	2,35	0,13	0,97	0,04
ĐULA 3G	0,487	4,49	0,59	0,080	0,008	1,49	0,48	6,21	1,18
ĐULA 3H	0,302	0,53	0,34	0,000	0,000	0,35	0,03	0,27	0,02
ĐULA 3I	0,859	0,14	0,11	0,000	0,001	0,06	0,01	0,03	0,01
ĐULA 3J	0,546	5,97	0,28	0,005	0,002	0,74	0,07	1,48	1,05
ĐULA 3K	0,179	2,23	2,46	0,006	0,000	3,08	1,02	2,87	3,93
ĐULA 4	0,296	6,45	0,44	0,000	0,003	0,45	0,05	0,81	0,08
MIN		0,14		0,004		0,06		0,03	
MAX		307,74		0,021		21,28		7,51	

5.4 FTIR – ATR

Analiza i obrada rezultata dobivenih FTIR spektroskopijom je napravljena u *softwaru* OPUS (BRUKER OPTICS GmbH). Identifikacija vrsta polimera je provedena usporedbom s internom bazom podataka te korištenjem podataka o vrijednostima karakterističnih apsorpcijskih vrpca za svaku vrstu polimera iz članka autora JUNG i sur. (2018).

Za determinaciju polimera za uzorak ĐULA 1 unutarnji, čiji je spektar vidljiv u poglavlju Prilozi na slici 30, korištene su apsorpcijske vrpce $3025,09\text{ cm}^{-1}$, $2848,34\text{ cm}^{-1}$, $1601,00\text{ cm}^{-1}$, $1492,60\text{ cm}^{-1}$, $1451,97\text{ cm}^{-1}$, $1027,97\text{ cm}^{-1}$, $696,53\text{ cm}^{-1}$, $538,53\text{ cm}^{-1}$ što su apsorpcijske vrpce karakteristične za polistiren.

Spektar ĐULA 3I uzorka je vidljiv na slici 31, a određen je kao polipropilen na osnovu idućih vrijednosti za apsorpcijske vrste: $2950,18\text{ cm}^{-1}$, $2918,76\text{ cm}^{-1}$, $2838,01\text{ cm}^{-1}$, $1452,98\text{ cm}^{-1}$, $1375,91\text{ cm}^{-1}$, $1167,09\text{ cm}^{-1}$, $997,57\text{ cm}^{-1}$, $840,86\text{ cm}^{-1}$, $808,40\text{ cm}^{-1}$.

Uzorak ĐULA 4 je određen kao HDPE i njegov spektar je prikazan slikom 32 u Prilozima, a određen je prema apsorpcijskim vrpcama $2917,61\text{ cm}^{-1}$, $2850,44\text{ cm}^{-1}$, $1463,03\text{ cm}^{-1}$, $718,45\text{ cm}^{-1}$.

Spektar uzorka ĐULA 3E je prikazan na slici 33 u Prilozima, a prikazuje spektar polimera poliuretan i uretan prepolimera jer ima karakteristične apsorpcijske vrste $1229,49\text{ cm}^{-1}$, $664,10\text{ cm}^{-1}$, $508,66\text{ cm}^{-1}$.

Klasifikacija uzoraka prema vrsti polimera je prikazana tablicom 8 iz koje je vidljivo da je najveći broj uzoraka po sastavu polistiren ili polipropilen. Odnosno čak 39 % uzoraka je po sastavu polistiren, a 28 % uzoraka je polipropilen. Jednako su zastupljeni polimer HDPE i poliuretan i uretan prepolimer, odnosno 18 % uzoraka je HDPE po sastavu, a 18 % je poliuretan i uretan prepolimer. Reprezentativni spektri uzoraka ĐULA 1 unutarnji i ĐULA 3 unutarnji su prikazani u Prilozima.

Tablica 8. Rezultati FTIR spektroskopije za uzorke plastike koji su korišteni za određivanje masenog udjela potencijalno toksičnih metala na plastici.

VRSTA POLIMERA			
POLISTIREN	POLIPROPILEN	POLIURETAN I URETAN PREPOLIMER	HDPE
ĐULA 1 vanjski	ĐULA 3A unutarnji	ĐULA 3D	ĐULA 3H
ĐULA 1 unutarnji	ĐULA 3G	ĐULA 3E vanjski	ĐULA 4
ĐULA 2	ĐULA 3I vanjski	ĐULA 3E unutarnji	ĐULA 3K
ĐULA 3A vanjski	ĐULA 3I unutarnji		
ĐULA 3B	ĐULA 3J		
ĐULA 3F			
ĐULA 3C			

Kada se preklape rezultati određivanja vrste polimera s određivanjem potencijalno toksičnih metala na uzorcima velikih komada plastike dobije se iduća tablica 9.

Tablicom 9 je prikazana vrsta polimera koji je apsorbirao na sebe određene masene udjele potencijalno toksičnih metala. Crvenom bojom su označene vrijednosti maksimalnih udjela potencijalno toksičnih elemenata.

Tablica 9. Korelacija vrste polimera za svaki uzorak i masenih udjela potencijalno toksičnih metala

Uzorak	vrsta polimera	maseni udio metala ($\mu\text{g/g}$)							
		Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
ĐULA 1	polistiren	307,74	21,64	0,021	0,021	21,28	1,6	0,87	0,11
ĐULA 2	polistiren	30,42	3,92	0,007	0	2,53	0,07	1,62	0,11
ĐULA 3A	polistiren	11,67	1,01	0,022	0,004	2,48	0,23	0,38	0,05
ĐULA 3B	polistiren	2,09	0,19	0,004	0,001	0,39	0,01	0,29	0,04
ĐULA 3C	stiren - butadien kopolimer	2,55	0,17	0,009	0,007	0,86	0,13	0,63	0,1
ĐULA 3D	poliuretan i uretan prepolimer	2,51	0,27	0,005	0,001	0,6	0,11	0,43	0,04
ĐULA 3E	poliuretan i uretan prepolimer	3,69	0,52	0,008	0,004	0,93	0,23	7,51	1,21
ĐULA 3F	polistiren	9,08	0,4	0,028	0,002	2,35	0,13	0,97	0,04
ĐULA 3G	polipropilen	4,49	0,59	0,08	0,008	1,49	0,48	6,21	1,18
ĐULA 3H	HDPE	0,53	0,34	0	0	0,35	0,03	0,27	0,02
ĐULA 3I	polipropilen	0,14	0,11	0	0,001	0,06	0,01	0,03	0,01
ĐULA 3J	polipropilen	5,97	0,28	0,005	0,002	0,74	0,07	1,48	1,05
ĐULA 3K	PVC	2,23	2,46	0,006	0	3,08	1,02	2,87	3,93
ĐULA 4	HDPE	6,45	0,44	0	0,003	0,45	0,05	0,81	0,08

5.5 Separacija mikroplastike iz sedimenta i FTIR analiza mikroplastike

Nakon izdvajanja mikroplastike iz sedimenta, mikroplastika je identificirana korištenjem snimljenih spektara na FTIR-u ATR tehnikom i interne baze podataka, korištenjem *software-a* OPUS (BRUKER OPTICS GmbH).

Klasifikacija uzoraka prema vrsti polimera je prikazana tablicom 10. Fotografije svih uzoraka navedenih u tablici se nalaze u Prilozima. Dio uzoraka s fotografija nije imao upotrebljive rezultate.

Najveći broj uzoraka po sastavu je polietilen niske gustoće (LDPE), odnosno 50 % uzoraka. Idući polimeri po zastupljenosti su polipropilen s 20 % i poliamid maranil s 20 %. Najslabije zastupljeni polimeri u uzorcima mikroplastike izdvojene iz sedimenata su polimeri poliamin (5 %) te poliuretan i uretan prepolimer (5 %).

Vrste polimera su određene prema internoj bazi podataka, a potvrđene vrijednostima karakterističnih apsorpcijskih vrpca prema vrijednostima autora JUNG i sur. (2018).

Vrijednosti apsorpcijskih vrpca su prikazane na spektrima za svaki od polimera u poglavlju Prilozi. Tako je slikom 34 u poglavlju Prilozi prikazan spektar uzorka ĐULA SPT 6C na kojem su vidljive vrijednosti apsorpcijskih vrpca karakterističnih za polipropilen, a to su: $2966,34\text{ cm}^{-1}$, $2918,26\text{ cm}^{-1}$, $2851,87\text{ cm}^{-1}$, $1453,87\text{ cm}^{-1}$, $1374,82\text{ cm}^{-1}$, $1157,94\text{ cm}^{-1}$, $1033,43\text{ cm}^{-1}$.

Za uzorak ĐULA SPT 3A je određeno da se radi o LDPE prema apsorpcijskim vrpcama $2918,62\text{ cm}^{-1}$, $2850,25\text{ cm}^{-1}$, $1318,72\text{ cm}^{-1}$, $777,62\text{ cm}^{-1}$, a prikazan je slikom 35 u poglavlju Prilozi.

Za uzorak ĐULA SPT 4B je određeno da se radi o poliamidu marinil prema karakterističnim apsorpcijskim vrpcama $2916,43\text{ cm}^{-1}$, $1509,16\text{ cm}^{-1}$, $1027,70\text{ cm}^{-1}$, $531,66\text{ cm}^{-1}$, a spektar se nalazi na slici 36 u Prilozima.

Uzorak ĐULA SPT 3B je određen kao poliuretan i uretan prepolimer prema karakterističnim apsorpcijskim vrstama $2919,24\text{ cm}^{-1}$, $1732,05\text{ cm}^{-1}$, $1510,50\text{ cm}^{-1}$ (JUNG i sur., 2018). Spektar uzorka je prikazan na slici 37 u Prilozima.

Ostali uzorci su određeni na isti način usporedbom vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpca iz članka autora JUNG i sur. (2018) te podacima u internoj bazi podataka koristeći *software* OPUS.

Tablica 10. FTIR – uzorci mikroplastike

VRSTA POLIMERA				
POLIPROPILEN	LDPE	POLIAMID = MARANIL	POLIURETAN I URETAN PREPOLIMER	POLIAMINI
ĐULA SPT 2A	ĐULA SPT 2D	ĐULA SPT 3 I	ĐULA SPT 3B	ĐULA SPT 3H
ĐULA SPT 3E	ĐULA SPT 3A	ĐULA SPT 4B		
	ĐULA SPT 3C			
ĐULA SPT 4A	ĐULA SPT 3F	ĐULA SPT 4E		
	ĐULA SPT 3G			
ĐULA SPT 6C	ĐULA SPT 4C	ĐULA SPT 6B		
	ĐULA SPT 4D			
	ĐULA SPT 4F			
	ĐULA SPT 6D			
	ĐULA SPT 8			

Kada se uzmu u obzir podaci iz tablice 5 dobije se idući odnos za uzorke prikazan tablicom 11.

Od svih uzoraka sedimenta najveći broj uzoraka mikroplastike je bilo u uzorku ĐULA SPT 2 jer u tom uzorku se nalazi 341 čestica mikroplastike na 1 gram sedimenta. Po brojnosti dalje slijede uzorci ĐULA SPT 8 (312,5 čestica mikroplastike na 1 gram sedimenta), ĐULA SPT 5 (250 čestica mikroplastike na 1 gram sedimenta), ĐULA SPT 4 (213,4 čestica mikroplastike na 1 gram sedimenta) te uzorci s najmanje mikroplastike su ĐULA SPT 6 i ĐULA SPT 3 kao što je vidljivo iz tablice 11. ĐULA SPT 3 je uzorak s najmanje čestica mikroplastike je ima 55 čestica mikroplastike na 1 gram sedimenta.

Tablica 11. Broj čestica mikroplastike i mase uzorka gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$ nakon izdvajanja SPT metodom

UZORAK	N mikroplastike/g (uzorka)
ĐULA SPT 2	341
ĐULA SPT 3	37,5
ĐULA SPT 4	213,4
ĐULA SPT 5	250
ĐULA SPT 6	55
ĐULA SPT 8	312,5

6. RASPRAVA

U uzorcima ĐULA 2, ĐULA 4 i ĐULA 6 su prisutni minerali kvarc i kalcit. Uz te mineralne faze u nekim uzorcima su determinirani minerali iz grupe feldspata te minerali iz karbonatne grupe (dolomit i ankerit). Takvi rezultati kod sva tri uzorka mogu se objasniti litologijom okolnog područja jer se sam Đulin ponor nalazi u rasjedu foraminifersko – algalnih vapnenaca gornje krede i dolomita, vapnenaca i breča donje krede. Osim toga u podini se nalaze naslage jure koja se ističe algalnim vapnencima i dolomitima te dolomitima s lećama vapnenaca (ČEPELAK, 1985; VELIĆ i sur., 1980). Sličnost mineralnog sastava cjelovitih – *bulk* uzorka je smisljena s obzirom na to da se radi o uzorcima koji su uzorkovani u istom speleološkom objektu u razmaku od nekoliko metara. Također se rezultati određivanja mineralnog sastava ovih uzoraka ne razlikuju od rezultata određivanja mineralnog sastava uzoraka iz drugih špiljskih sustava kao na primjeru rezultata u radu autora VESPER i WHITE (2004) kao i u radu autora HERMAN i TORAN (2007). U radovima RIDEELL (2022) i SHOKRI i sur. (2018) je također prikazano na različitim lokacijama da postoji korelacija između mineralogije klastičnih špiljskih sedimenata i litologije okolnog područja u kojem se speleološki objekt nalazi. Za određivanje minerala glina orijentiranog uzorka ĐULA 4 je trebalo dodatno tretirati. Nakon bubrenja s etilen-glikolom i žarenja na 400°C te 500°C potvrđeno je da u uzorku nema bubrećih glina. To znači da su u uzorku ĐULA 4 prisutni minerali glina klorit, illit i kaolinit, a maksimum na 6,17147 Å je aluminijev hidroksid, odnosno boehmit.

Rezultati kalcimetrije su pokazali da se u prosjeku radi o sedimentima s 40 % karbonata, a varijacije u odnosu na srednju vrijednost su od 25 % do 75 % udjela karbonata. To je vrlo slično rezultatima koje je prikazao i VRBEK (1987) u svom radu na lokaciji istraživanja – Đulin ponor. Ono što je zanimljivo je da uzorci sedimenta koji su uzorkovani bliže ulazu u speleološki objekt imaju veći udio karbonatne komponente od sedimenata uzorkovanih u unutrašnjosti kanala Đulinog ponora. To može značiti da se radi o sedimentu koji je nastao trošenjem karbonatnih stijena iz okoline te je taložen u ulaznom dijelu špilje uslijed fluvijalnog transporta plavljenjem ili nekim drugim tipom transporta (ČEPELAK, 1985). To također može biti posljedica geokemijskih reakcija koje se događaju i drugim oblicima transporta sedimenata, a ne samo fluvijalnim transportom.

Veći udio karbonata u uzorcima bliže ulazu može biti posljedica djelovanja atmosferilija što uključuje i eolski donos materijala i kemogeno djelovanje padalina na okolne stijene te tako dolazi do većeg unosa karbonata kroz glavni ulaz u Đulin ponor, nego procjeđivanjem u sami

sediment unutarnjeg dijela Đulinog ponora (SHOKRI i sur., 2018; HERMAN i TORAN, 2007; FORD i WILLIAMS, 2007).

Kod određivanja vrsta polimera na osnovu spektara dobivenih FTIR – ATR spektroskopijom korištene su vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpce prema članku JUNG i sur. (2018). Kako bi se dobili podaci pomoću koji se može vidjeti postoji li afinitet metala prema određenoj vrsti plastike, svi uzorci plastike korišteni za metodu voltometrije su snimljeni FTIR – ATR spektroskopijom. Rezultati spektara dobivenih snimanjem su uspoređeni s člankom autora JUNG i sur. (2018) i svi uzorci su pokazali precizne rezultate u odnosu na vrijednosti apsorpcijskih vrpce u iz članka. Prema rezultatima je vidljivo da postoji određena pravilnost kod adsorpcije potencijalno toksičnih metala na plastiku. Podaci iz tablice 7 ukazuju na to da je polistiren polimer s najvećom moći sorpcije potencijalno toksičnih metala. Rezultat da je polistiren polimer sa najvećom moći sorpcije, na osnovu uzoraka iz morskog okoliša, prikazano je i u radu autora FAJKOVIĆ i sur. (2022). Zanimljivo je kako je i u slučaju uzoraka plastike iz špiljskog okoliša Đulinog ponora tako i u slučaju uzoraka plastike iz morskog okoliša (FAJKOVIĆ i sur., 2022) cink imao najveći afinitet adsorpcije na plastiku. U podacima iz tablice 7 i u podacima članka cink je imao najveći maksimum masenog udjela od svih mjerenih metala što ukazuje na to da su cinkove koncentracije najviše u odnosu na koncentracije drugih mjerenih metala. Što se tiče svih potencijalno toksičnih metala afinitet adsorpcije na plastiku su autori FAJKOVIĆ i sur. (2022) prikazali ovako $Zn >> Pb > Cu > Cd$, a takav odnos afiniteta je vidljiv i u rezultatima voltometrije u ovom diplomskom radu (FAJKOVIĆ i sur., 2022).

Kada se interpretira rezultate voltometrije uzoraka iz Đulinog ponora, bitno je za napomenuti da velike razlike u koncentracijama potencijalno toksičnih metala na plastici mogu biti posljedica i toga što su njihovi izvori različiti (MARŠIĆ – LUČIĆ i sur., 2018). Potencijalno toksični metali su se mogli adsorbirati na plastiku i prije ulaska u špiljski sustav. Adsorpcija potencijalno toksičnih metala na plastiku ovisi o kemijskim i fizikalnim svojstvima plastike, odnosno o tipu plastike (MARŠIĆ – LUČIĆ i sur., 2018).

Rezultati separacije mikroplastike iz sedimenta su pokazali da je ona prisutna u sedimentu. Broj čestica mikroplastike u uzorcima je određivan snimanjem potencijalnih čestica mikroplastike na FTIR – ATR spektroskopiji. Fotografije svih potencijalnih čestica mikroplastike se nalaze u Prilozima. Veći je broj fotografija, nego broj uzoraka mikroplastike prikazanih tablicom 10, a razlog tome je činjenica da dio uzoraka nije dao zadovoljavajuće rezultate. To znači da je dio uzoraka imao spektre na kojima nije bilo moguće odrediti

karakteristične apsorpcijske vrpce. To može biti posljedica degradacije plastike uslijed kemijskog trošenja prema članku autora JUNG i sur. (2018). Uzorci mikroplastike kojima se nije mogla odrediti vrsta polimera su: ĐULA SPT 2B, ĐULA SPT 2C, ĐULA SPT 2E, ĐULA SPT 2F, ĐULA SPT 3D, ĐULA SPT 5A, ĐULA SPT 5B i ĐULA SPT 6A.

Prema broju čestica mikroplastike u odnosu na masu čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$ zastupljenost mikroplastike je takva da je broj čestica mikroplastike bio najveći u uzorcima ĐULA SPT 2, ĐULA SPT 8 i ĐULA SPT 5. S obzirom na to da je mikroplastika indikator onečišćenja okoliša, ovim rezultatima je potvrđeno da se uistinu radi o onečišćenom speleološkom objektu, kao što je do sada prikazivano u radovima autora (NOVAK i BUTORAC, 2022; ČEPELAK, 1985, VRBEK, 1987). Načini ulaska mikroplastike u speleološke objekte mogu biti razni, može biti nanosena vodom, nošena vjetrom ili nastati degradacijom većih komada plastike koji su isto prisutni (GOLDSCHIEDER, 2019; RAVBAR i KOVAČIČ, 2015, AKDOGAN i GUVEN, 2019). To znači da je u ovakvim okolišima teško procijeniti koji je glavni izvor onečišćenja te bi zapravo za takvu informaciju trebalo provesti praćenje stanja Đulinog ponora na razini cijele godine.

7. ZAKLJUČAK

- Nakon provedbe analiza i interpretacije rezultata dokazano je da se radi o speleološkom objektu koji je onečišćen
- Rezultati fazne analize ukazuju da se u svim uzorcima sedimenta nalaze kalcit i kvarc, a u uzorku ĐULA 4 su determinirani minerali glina klorit, illit i kaolinit
- Rezultati kalcimetrije ukazuju da se u prosjeku radi o sedimentima s visokim udjelom karbonata, a raspon je 25 % - 75 %
- Plastika različitih dimenzija je pronađena u speleološkom objektu i po sastavu prevladavaju polistiren, polipropilen i polietilen
- Usporedbom rezultata FTIR analize plastike na kojoj su adsorbirani potencijalno toksični metali i rezultata voltometrije vidljive su dvije pravilnosti:
 1. Polistiren ima najveću moć sorpcije potencijalno toksičnih metala
 2. Cink ima najveći afinitet adsorpcije na plastiku
- Mikroplastika je bila zastupljena u svim uzorcima sedimenta
 1. Najveći broj čestica mikroplastike u 1 g sedimenta je u uzorku ĐULA SPT 2 s 341 čestica/1g sedimenta
 2. Najmanji broj čestica mikroplastike je u uzorku ĐULA SPT 6 s 55 čestica mikroplastike/1 g sedimenta

8. LITERATURA

1. AKDOGAN, Z. i GUVEN, B. (2019): Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*, 254.
2. BALESTRA, V. i BELLOPEDE, R. (2022): Microplastic pollution in show cave sediments: First evidence and detection technique. *Environmental Pollution*, 292.
3. BIONDIĆ, B. i BIONDIĆ, R. (2014): Hidrogeologija dinarskog krša u Hrvatskoj, Geotehnički fakultet, Varaždin, 341.
4. BROWN, G. (1963): *The X – Ray Identification And Crystal Structures Of Clay Minerals*. Mineralogical Society; 2r.e. edition, 544 str.
5. BUFFLE, J. i TERCIER-WAEBER, M.-L. (2005): Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, (3), 172 – 191.
6. CUCULIĆ, V. i BRANICA, M. (2002): Voltometrija s katodnim otapanjem-elektrokemijska metoda određivanja tragova metala u vodenim sustavima. *Kemija u industriji*. 51 (5) 213 – 220.
7. ČEPELAK, M. (1985): Špiljski sustav Đula – Medvedica. *Speleolog*, 32 – 33 (1), 2 – 24.
8. FAJKOVIĆ, H., CUKROV, N., FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S., HULJEK, L., KOSTANJŠEK, I., KWOKAL, Ž., MATEKALO, R., PIKELJ, K., CUCULIĆ, V. (2022): Correlation of metals and degraded marine (micro)plastic litter in geologically similar coastal areas with different anthropogenic characteristics. *Marine Pollution Bulletin*, 183.
9. FARRANT, A.R. i SMART, P.L. (2011): Role of sediment in speleogenesis; sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*, 134, 79 – 93.
10. FERNÁNDEZ – GONZÁLEZ, V., ANDRADE – GARDA, J.M., LÓPEZ – MAHIÁ, P., MUNIATEGUI – LORENZO, S. (2021): Impact of weathering on the chemical identification of microplastics from usual packaging polymers in the marine environment. *Analytica Chimica Acta* 1142, 179 – 188.
11. FORD D. i WILLIAMS, P. (2007): *Karts Hydrogeology and Geomorphology*, John Wiley i Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 578 str.

12. GOLDSCHIEDER, N. (2019): A holistic approach to groundwater protection and ecosystem services in karst terrains. *Carbonates and Evaporites*, 34, 1241 – 1249.
13. GÜNZLER, H. i GERMLICH H.U. (2006): Uvod u infracrvenu spektroskopiju. Školska knjiga, Zagreb, 288 str.
14. HERMAN, E.K., TANCREDI, J.H., TORAN, L. i WHITE, W.B. (2007): Mineralogy of suspended sediment in three karst springs. *Hydrogeology Journal*, 15, 255 – 266.
15. HORTON, A.A., WALTON, A., SPURGEON, D.J., LAHIVE, E. i SVENDSEN, C. (2017): Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment*, 586, 127–141.
16. HILDEBRANDT, L., NACK, F.L., ZIMMERMANN, T., PRÖFROCK, D. (2021): Microplastics as a Trojan horse for trace metals, *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2.
17. HUANG, X., HU, J., LI, C., DENG, J., LONG, J. i FANXIN QIN (2009): Heavy-metal pollution and potential ecological risk assessment of sediments from Baihua Lake, Guizhou, P.R. China. *International Journal of Environmental Health Research*, 19(6), 405 – 419.
18. JUNG, M.R., HORGAN, F.D., ORSKI, S.V., RODRIGUEZ V.C., BEERS, K.L., BALAZS, G.H., JONES, T.T., WORK, T.M., BRIGNAC, K.C., ROYER, S.J., HYRENBACH, K.D., JENSEN, B.A. i 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, 704 – 716.
19. MARŠIĆ-LUČIĆ, J., LUŠIĆ, J., TUTMAN, P., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., ŠILJIĆ J. i PRIBUDIĆ J. (2018): Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin* 137, 231 – 236.
20. MATIĆ, N., MALDINI, K., CUCULIĆ, V., FRANČIŠKOVIĆ – BILINSKI, S. (2011): Investigations of karstic springs of the Biokovo Mt from the Dinaric karst of Croatia. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72, 179 – 190.
21. MINTENIG S.M., LÖDER M.G.J., PRIMPKE S. i GERDTS G. (2019): Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*, 648, 631 – 635.

22. MUNTEANU, C.M., GIURGINCA, A., GIURGINCA, M., PANAIOTU, C.G. i NICULESCU, G. (2012): Potentially toxic metals concentrations in soils and cave sediments from karst areas of Mehedinți and Gorj counties (Romania). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, Vol. 7, No. 1, p. 193 – 204.
23. Narodne novine 80/13 (2013): Zakon o zaštiti prirode.
24. NAVA, V.; LEONI, B. (2021): Comparison of Different Procedures for Separating Microplastics from Sediments. *Water*, 13, 2854.
25. NOVAK, R. i BUTORAC, V. (2020): Onečišćeni speleološki objekti Republike Hrvatske. *Geografski horizont*, 2, 33 – 44.
26. PANNO, S.V., KELLY, W.R., SCOTT, J., ZHENG, W., MCNEISH, R.E., HOLM, N., HOELLEIN, T.J. i BARANSKI, E.L. (2019): Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater*, 57, 189 – 196.
27. PREEZ, G., WEPENER, V. i DENNIS, I. (2016): Metal enrichment and contamination in karst cave associated with anthropogenic activities in the Witwatersrand Basin, South Africa. *Environmental Earth Sciences*, 75(653).
28. RAPLJENOVIĆ, A. (2022): Voltometrija katodnog i anodnog otapanja kod određivanja metala u tragovima (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co) na mikroplastici u moru. Seminarski rad, Prirodoslovno – matematički fakultet, Zagreb.
29. RAVBAR, N. i KOVAČIĆ, G. (2015): Vulnerability and protection aspects of some Dinaric karst aquifers: a synthesis. *Environmental Earth Sciences*, 74, 129 – 141.
30. RIDDELL, J.L. (2022): Chemical characterization of clastic cave sediments and insights into particle transport and and storage in karst aquifers, Doktorska disertacija rad, West Virginia University, Eberly College of Arts and Sciences.
31. RNJAK, G., BAKŠIĆ, D., PAAR, D. (2019): Speleologija II. izmijenjeno i dopunjeno izdanje, Hrvatski planinarski savez, Zagreb, 792 str.
32. SCHOLZ, F. (2015): Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* 1(17).
33. SHOKRI, M., VESPER, D., HERMAN, E., RAJIC, LJ., HETRICK, K., PADILLA, I.J. i ALSHAWABKEH, A. (2018): Bulk Chemistry of Karst Sediment Deposits. Sinkholes and the Engineering and Environmental Impacts of Karst, 115 – 120.
34. STARKEY, H.C., BLACKMOON, P.D. i HAUFF, P.L. (1984): The routine mineralogical analysis of clay – bearing samples. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 31, 1563.str.

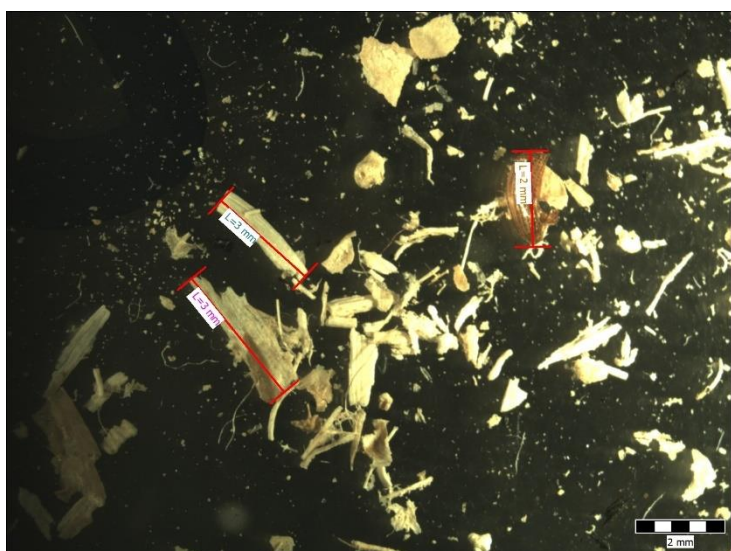
35. ŠIMIČIĆ, D (2015): Istraživanje materijala pomoću raspršenja x – zraka, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno – matematički fakultet.
 36. THOMAS, D., SCHÜTZE, B., HEINZE, W., STEINMETZ, Z. (2020): Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review. *Sustainability*. 12(21).
 37. VALENTIĆ, L., KOZEL, P., i PIPAN, T. (2022). Microplastic pollution in vulnerable karst environments: case study from the Slovenian classical karst region. *Acta Carsologica*, 51(1), 79 – 92.
 38. VELIĆ, I. i SOKAČ, B. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Ogulin L33–103. – Geološki zavod – OOUR za geologiju i paleontologiju, Zagreb (1969–1980); Savezni geološki institut, Beograd (1981).
 39. VELIĆ, I., SOKAČ, B. i ŠČAVNIČAR, B. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Ogulin L33–103. – Geološki zavod, Zagreb (1980); Savezni geološki institut, Beograd, 46 str.
 40. VESPER, D.J. i WHITE, W.B. (2004): Spring and conduit sediments as storage reservoirs for heavy metals in karst aquifers. *Environmental Geology* 45, 481 – 493.
 41. VESPER, D.J., LOOP, C.M. i WHITE, W.B. (2001): Contaminant transport in karst aquifers. *Theoretical and Applied Karstology*, 13-14, 101 – 111.
 42. VRBEK, B. (1987): Rezultati pedoloških istraživanja u spiljskom sustavu Đula Medvedica. *Speleolog* 34 – 35(1), 35 – 38.
 43. WHITE, W.B. (2007): Cave sediments and paleoclimate. *Journal of Cave and Karst Studies*, 69(1), 76 – 93.
- Internetski izvori:
44. URL 1: Čisto podzemlje(2018). [Internet] <raspoloživo na: <http://cistopodzemlje.info/hr/o-nama/o-otpadu-u-podzemlju/> [21.11.2022.]
 45. URL 2: Geoportal DGU (2023). [Internet] <raspoloživo na: <https://geoportal.dgu.hr/> [02.1.2023.]
 46. URL 3: Zavod za zaštitu okoliša i prirode, MINGOR (2023). [Internet] <raspoloživo na: <https://crospeleo.mingor.hr/> [02.1.2023.]

9. PRILOZI

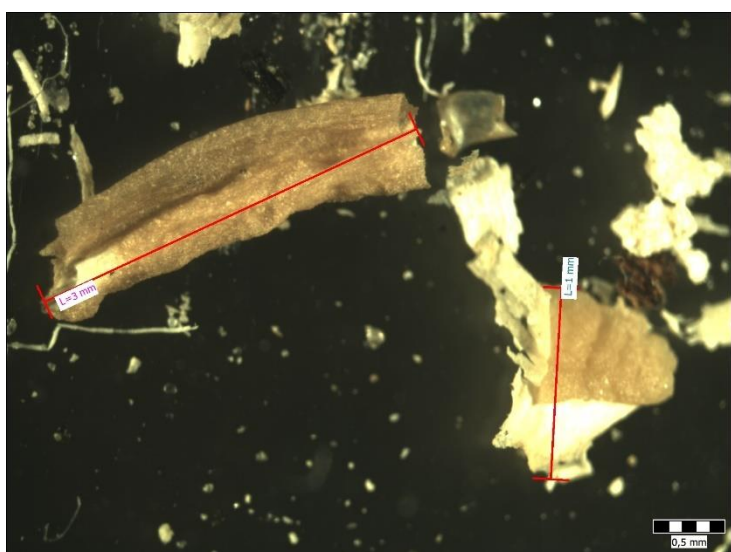
Uzorci čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$:

Slika 1. ĐULA SPT 2A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VI
Slika 2. ĐULA SPT 2B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VI
Slika 3. ĐULA SPT 2C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VII
Slika 4. ĐULA SPT 2D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VII
Slika 5. ĐULA SPT 2E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VII
Slika 6. ĐULA SPT 2F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VIII
Slika 7. ĐULA SPT 3A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VIII
Slika 8. ĐULA SPT 3B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	VIII
Slika 9. ĐULA SPT 3C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	IX
Slika 10. ĐULA SPT 3D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	IX
Slika 11. ĐULA SPT 3E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	IX
Slika 12. ĐULA SPT 3F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	X
Slika 13. ĐULA SPT 3G (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	X
Slika 14. ĐULA SPT 3H (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	X
Slika 15. ĐULA SPT 3I (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XI
Slika 16. ĐULA SPT 4A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XI
Slika 17. ĐULA SPT 4B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XI
Slika 18. ĐULA SPT 4C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XII
Slika 19. ĐULA SPT 4D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XII
Slika 20. ĐULA SPT 4E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XII
Slika 21. ĐULA SPT 4F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIII
Slika 22. ĐULA SPT 4G (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIII
Slika 23. ĐULA SPT 5A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIII
Slika 24. ĐULA SPT 5B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIV
Slika 25. ĐULA SPT 6A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIV
Slika 26. ĐULA SPT 6B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XIV
Slika 27. ĐULA SPT 6C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XV
Slika 28. ĐULA SPT 6D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XV
Slika 29. ĐULA SPT 8 (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$).....	XV

Fotografije izdvojenih uzoraka čestica gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$



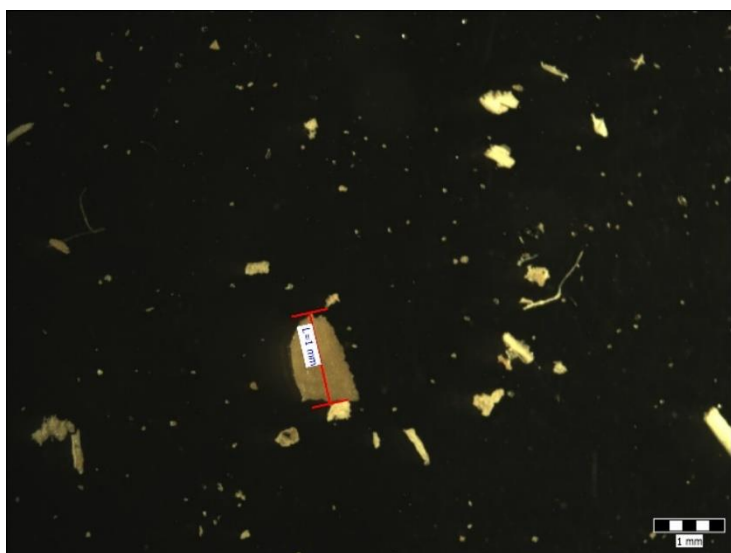
Slika 1. ĐULA SPT 2A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



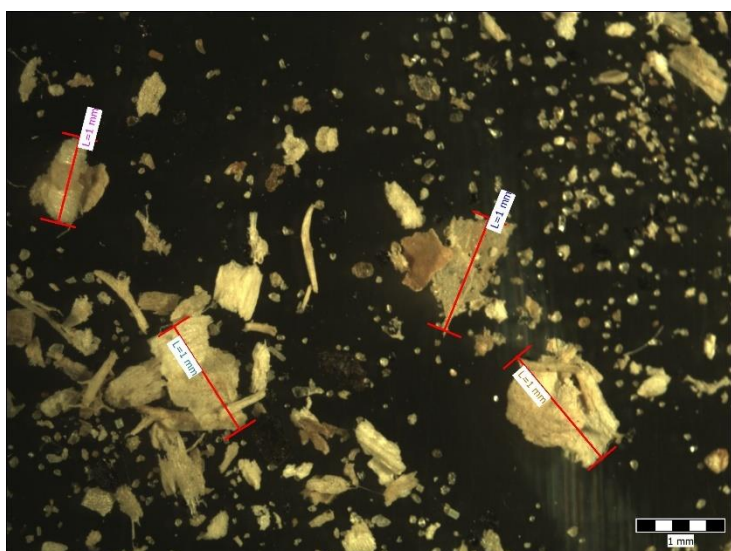
Slika 2. ĐULA SPT 2B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



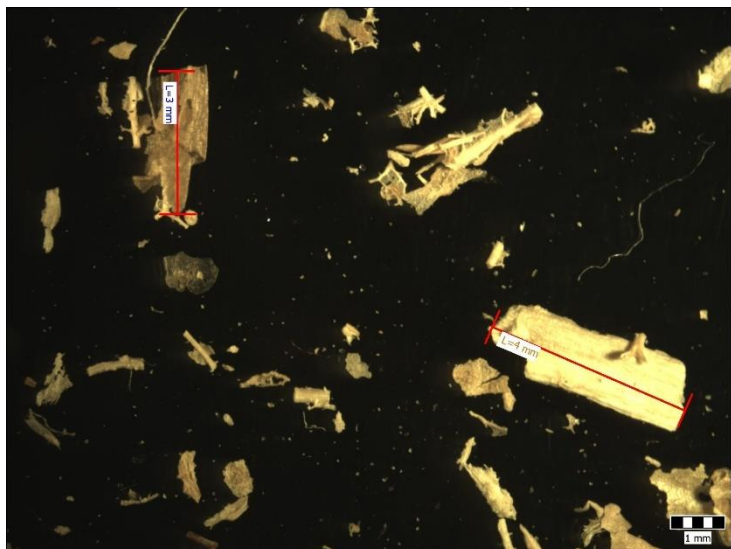
Slika 3. ĐULA SPT 2C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



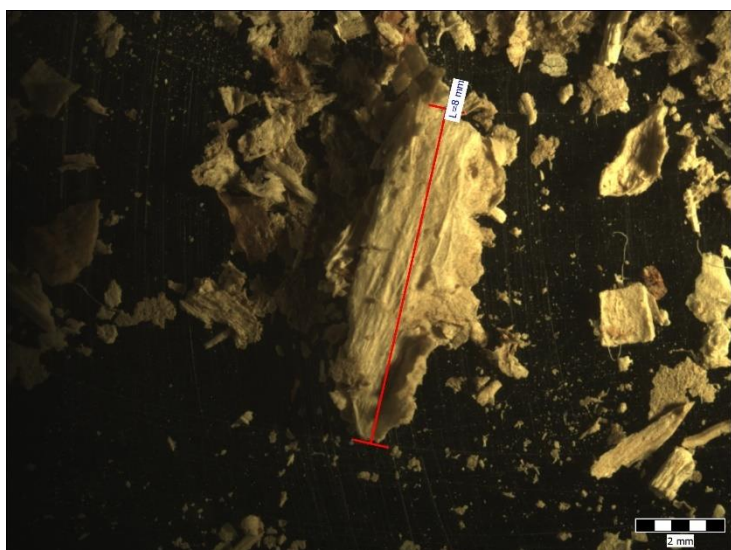
Slika 4. ĐULA SPT 2D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



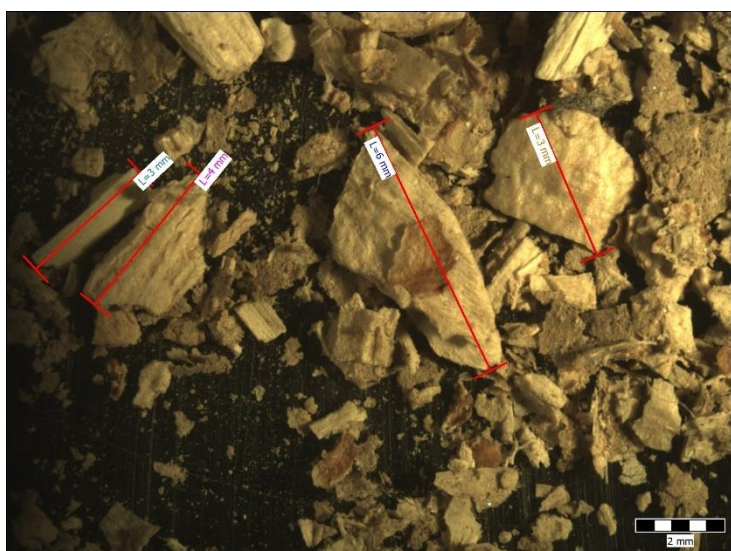
Slika 5. ĐULA SPT 2E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



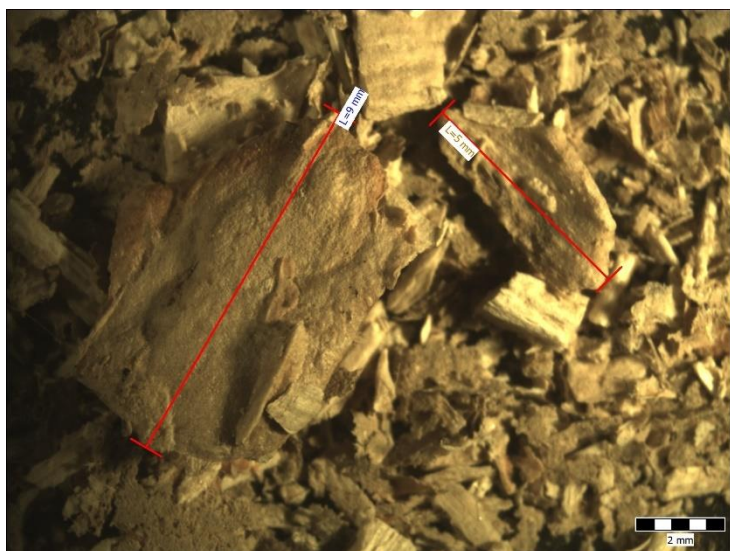
Slika 6. ĐULA SPT 2F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 7. ĐULA SPT 3A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 8. ĐULA SPT 3B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 9. ĐULA SPT 3C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



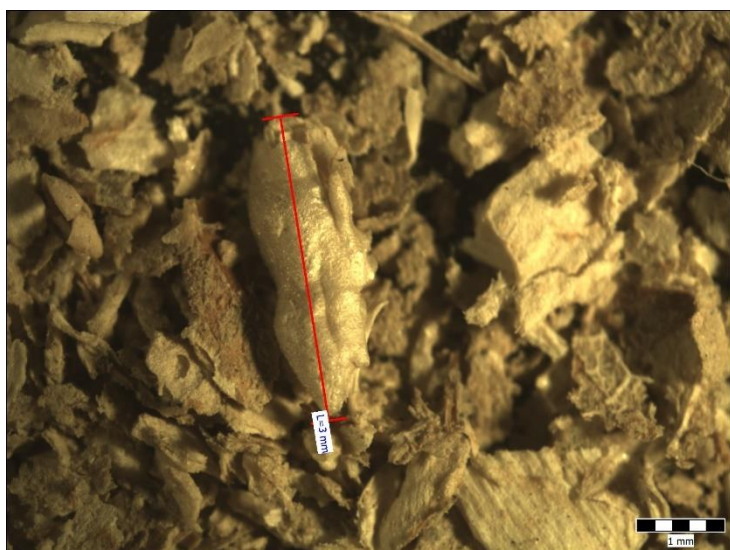
Slika 10. ĐULA SPT 3D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



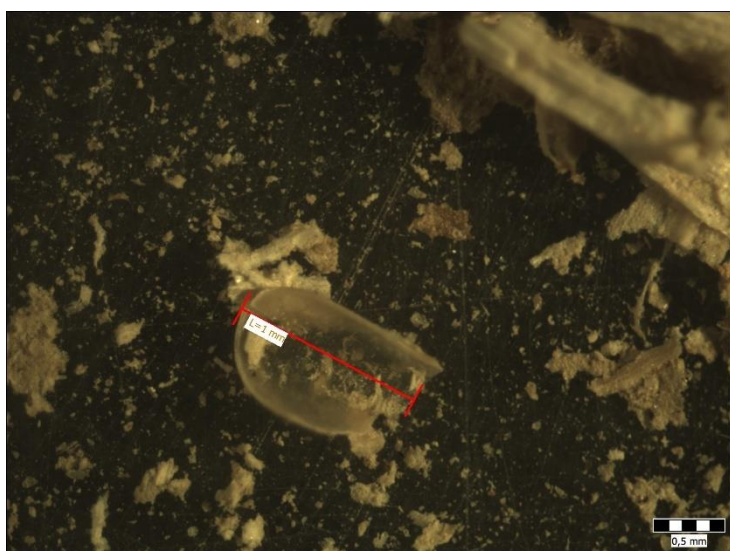
Slika 11. ĐULA SPT 3E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 12. ĐULA SPT 3F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



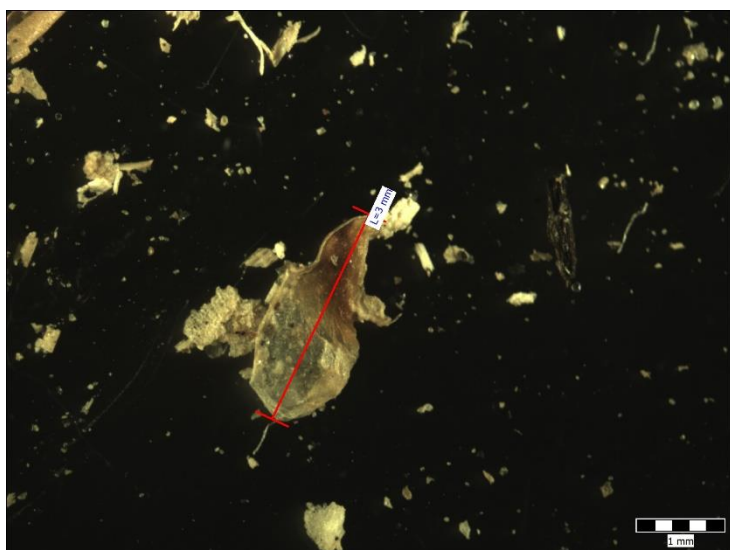
Slika 13. ĐULA SPT 3G (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



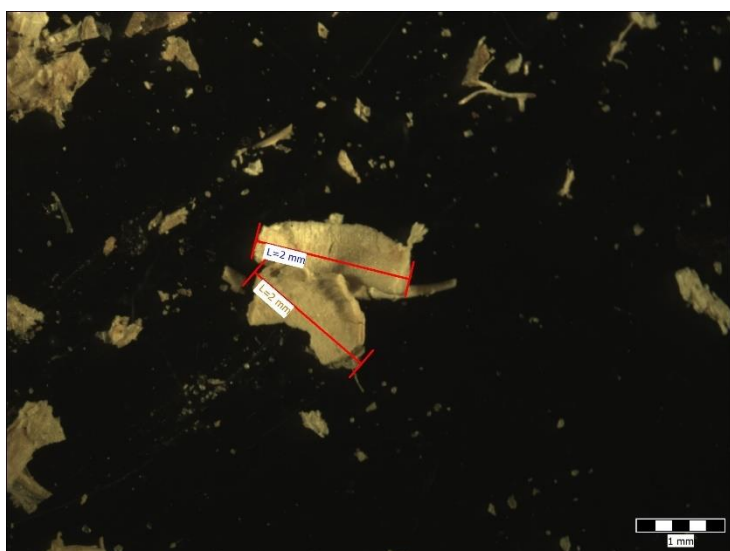
Slika 14. ĐULA SPT 3H (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



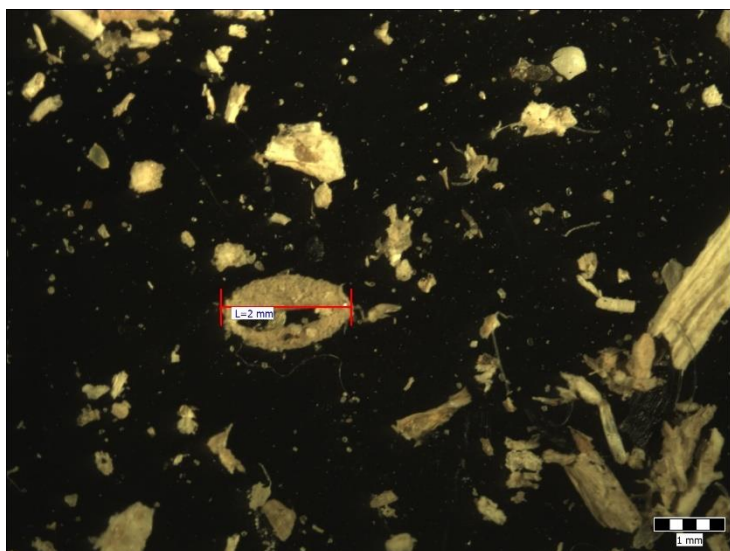
Slika 15. ĐULA SPT 3I (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 16. ĐULA SPT 4A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



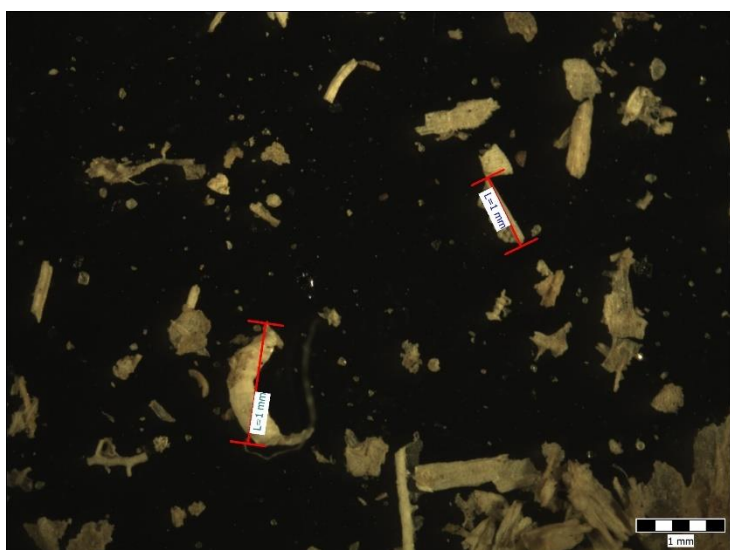
Slika 17. ĐULA SPT 4B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



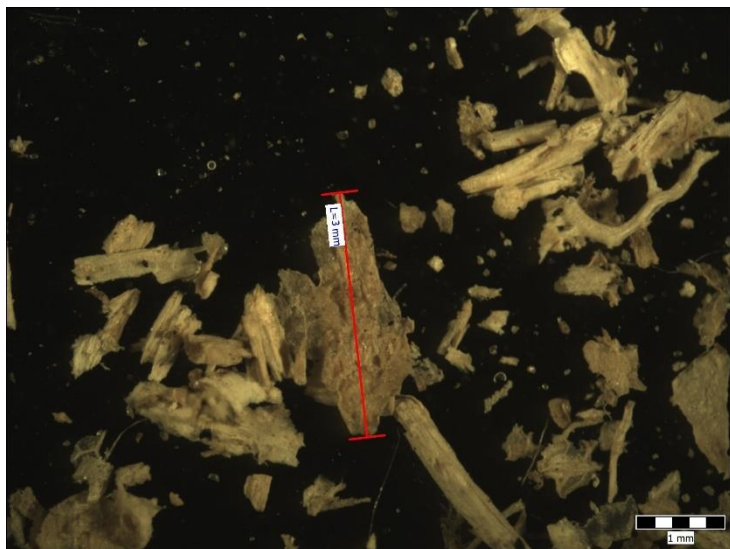
Slika 18. ĐULA SPT 4C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



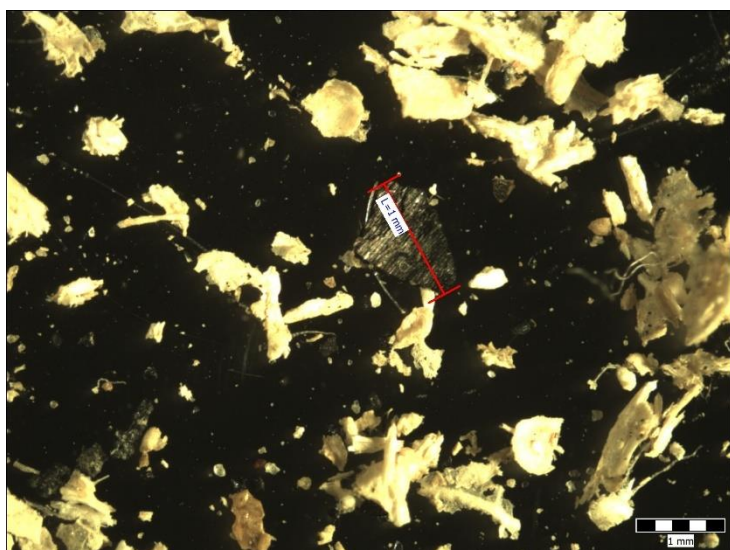
Slika 19. ĐULA SPT 4D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



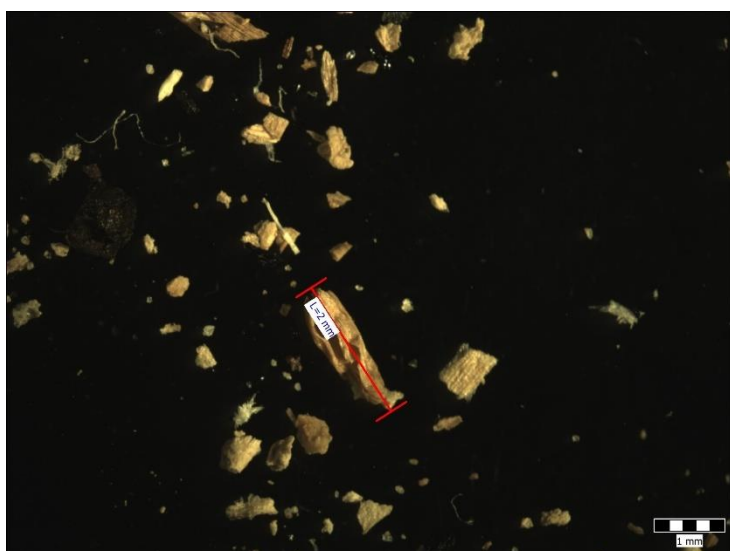
Slika 20. ĐULA SPT 4E (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



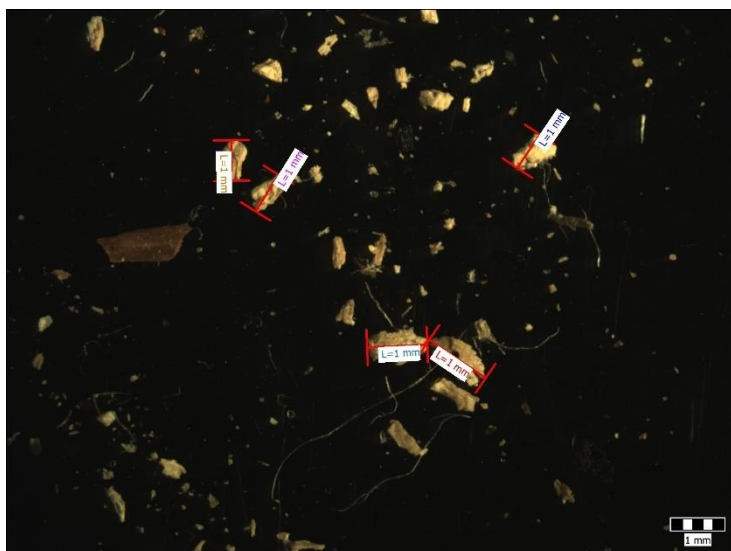
Slika 21. ĐULA SPT 4F (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



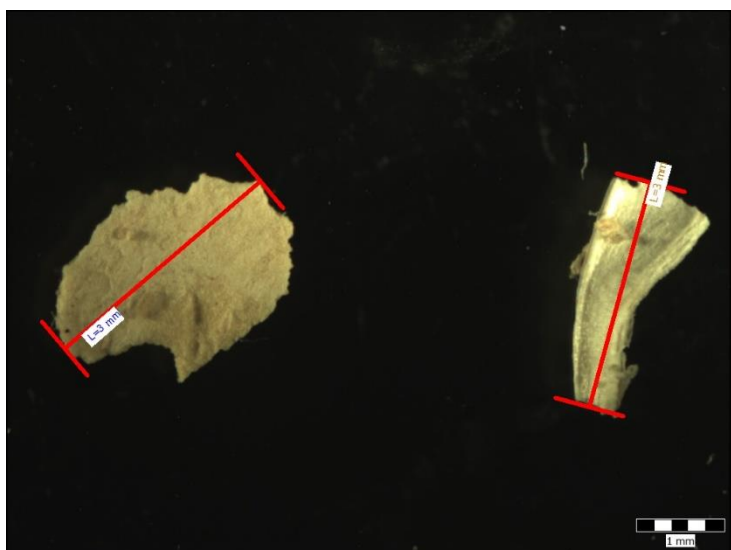
Slika 22. ĐULA SPT 4G (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



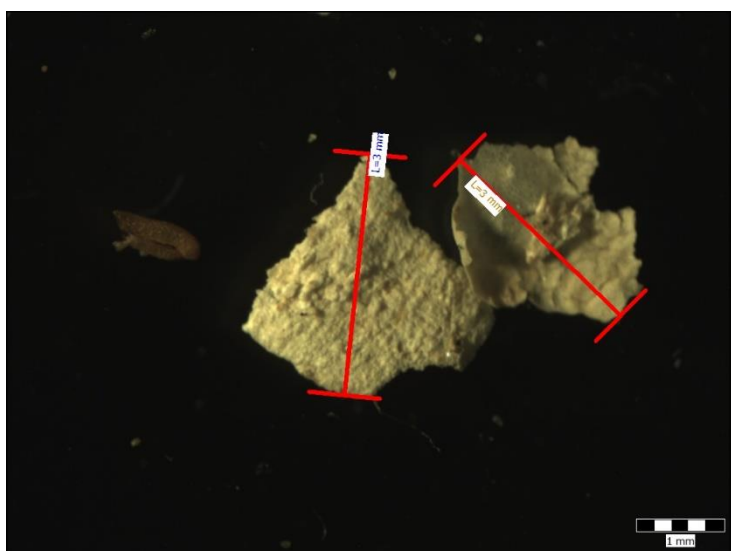
Slika 23. ĐULA SPT 5A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



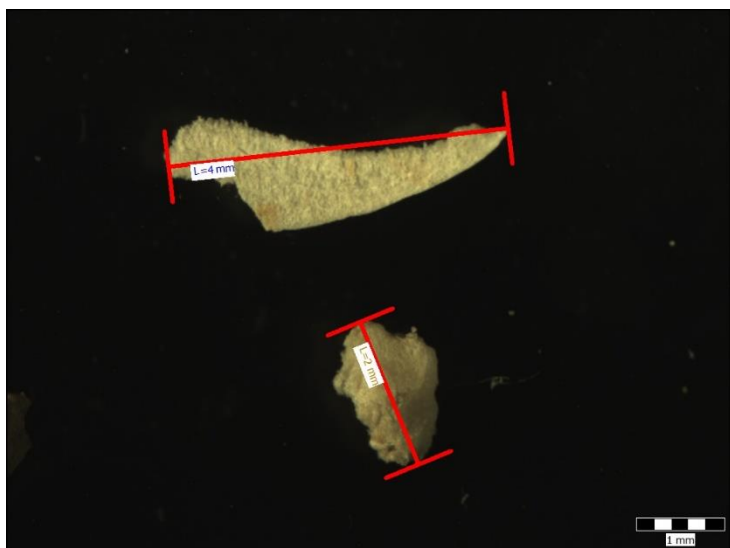
Slika 24. ĐULA SPT 5B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



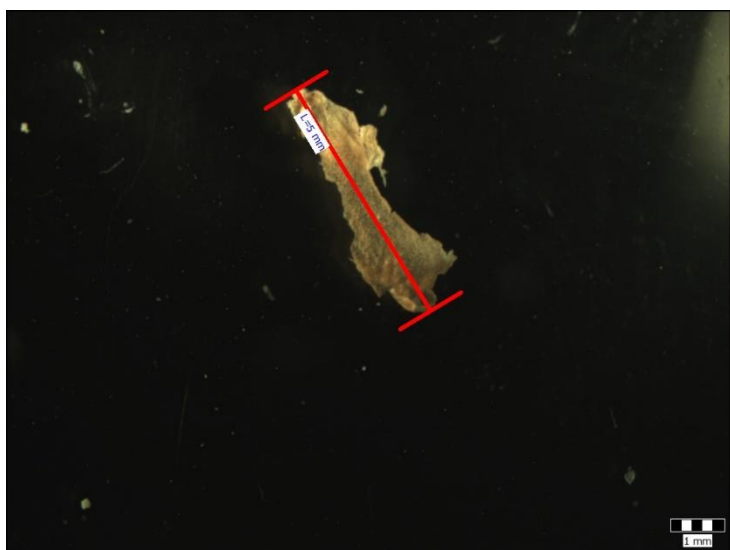
Slika 25. ĐULA SPT 6A (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



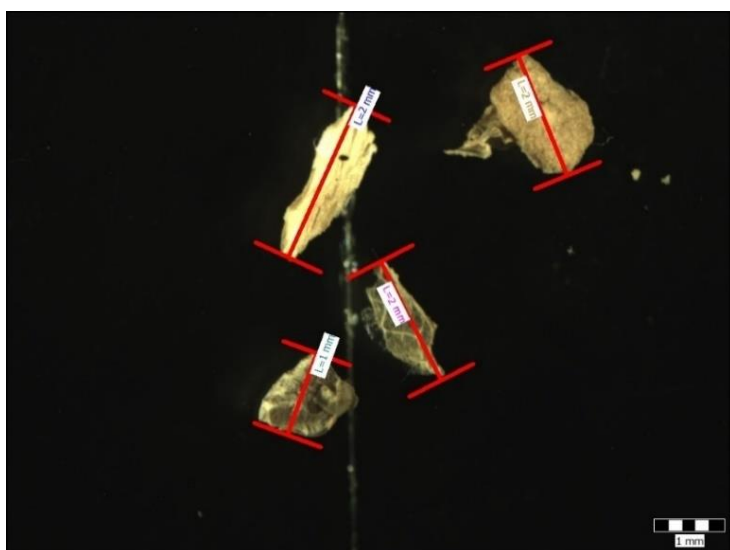
Slika 26. ĐULA SPT 6B (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 27. ĐULA SPT 6C (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)



Slika 28. ĐULA SPT 6D (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)

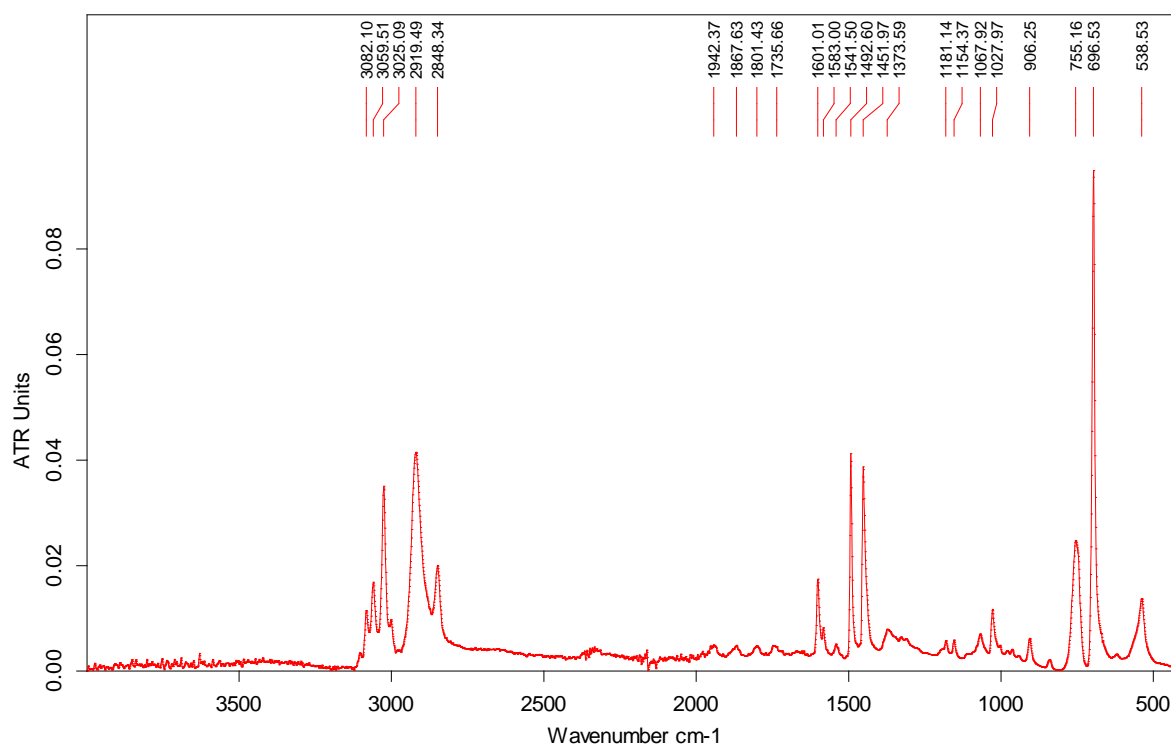


Slika 29. ĐULA SPT 8 (čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$)

Slike spektara sa FTIR – ATR za određivanje vrste polimera:

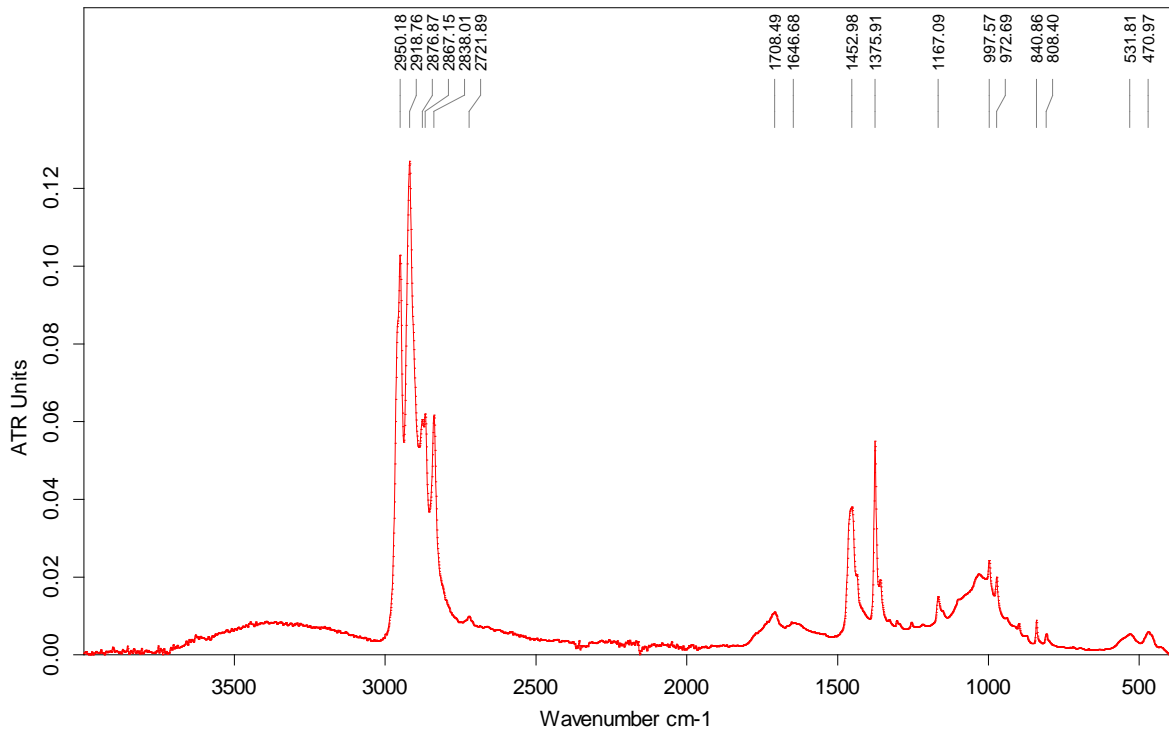
- Slika 30. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - polistiren..... XVI
 Slika 31. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - polipropilen XVII
 Slika 32. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - HDPE.....XVIII
 Slika 33. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - poliuretan i uretan prepolymer XIX
 Slika 34. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - polipropilen.... XX
 Slika 35. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - LDPE XXI
 Slika 36. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - poliamid maranilXXII
 Slika 37. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - poliuretan i uretan prepolymer XXIII

Slika 30. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - polistiren



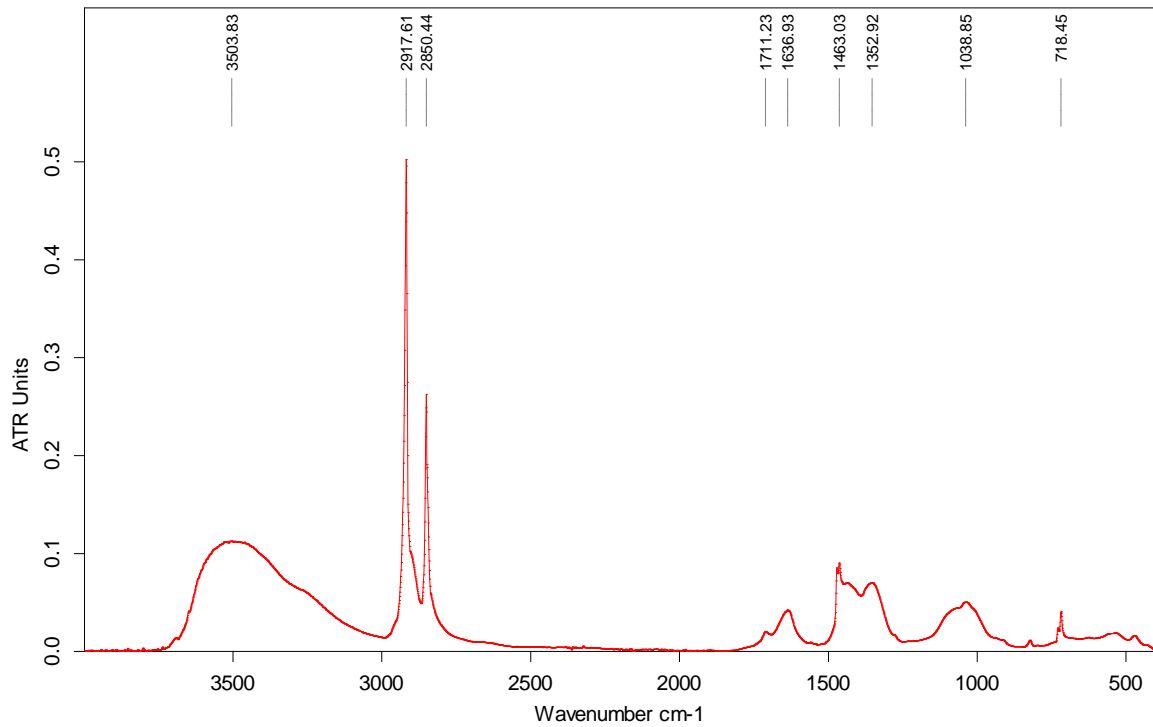
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\Djula 1 unutarnji dio.0	Djula 1 unutarnji dio	Instrument type and / or accessory	17/10/2022
---	-----------------------	------------------------------------	------------

Slika 31. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - polipropilen



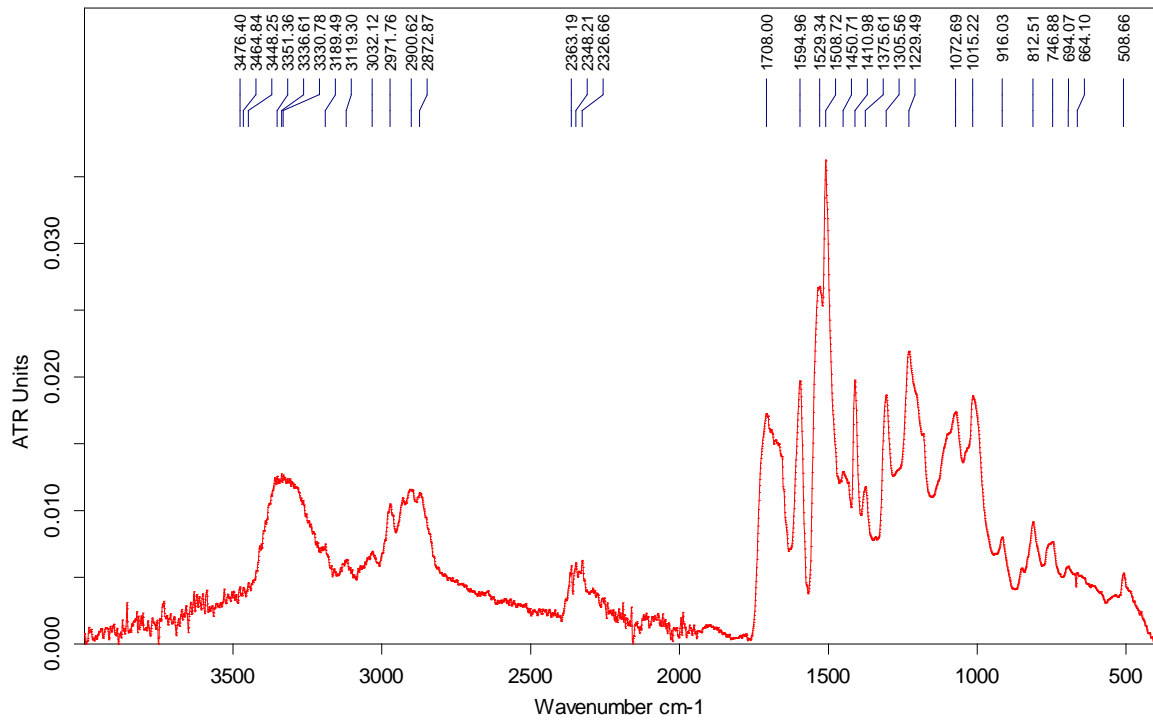
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\Djula 3j unutamji c. dio.0	Djula 3j unutamji c. dio	Instrument type and / or accessory	19/10/2022
--	--------------------------	------------------------------------	------------

Slika 32. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - HDPE



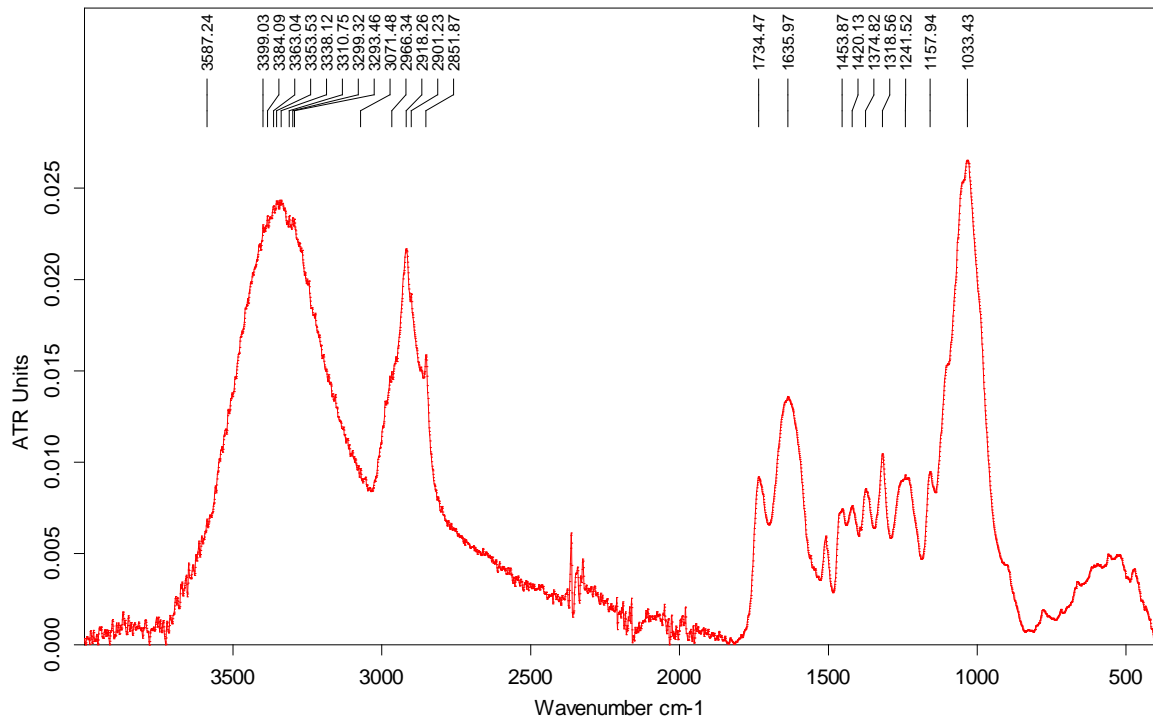
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\Djula 4 vanjski dio.0	Djula 4 vanjski dio	Instrument type and / or accessory	19/10/2022
---	---------------------	------------------------------------	------------

Slika 33. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE : Veliki uzorci plastike - poliuretan i uretan prepolimer



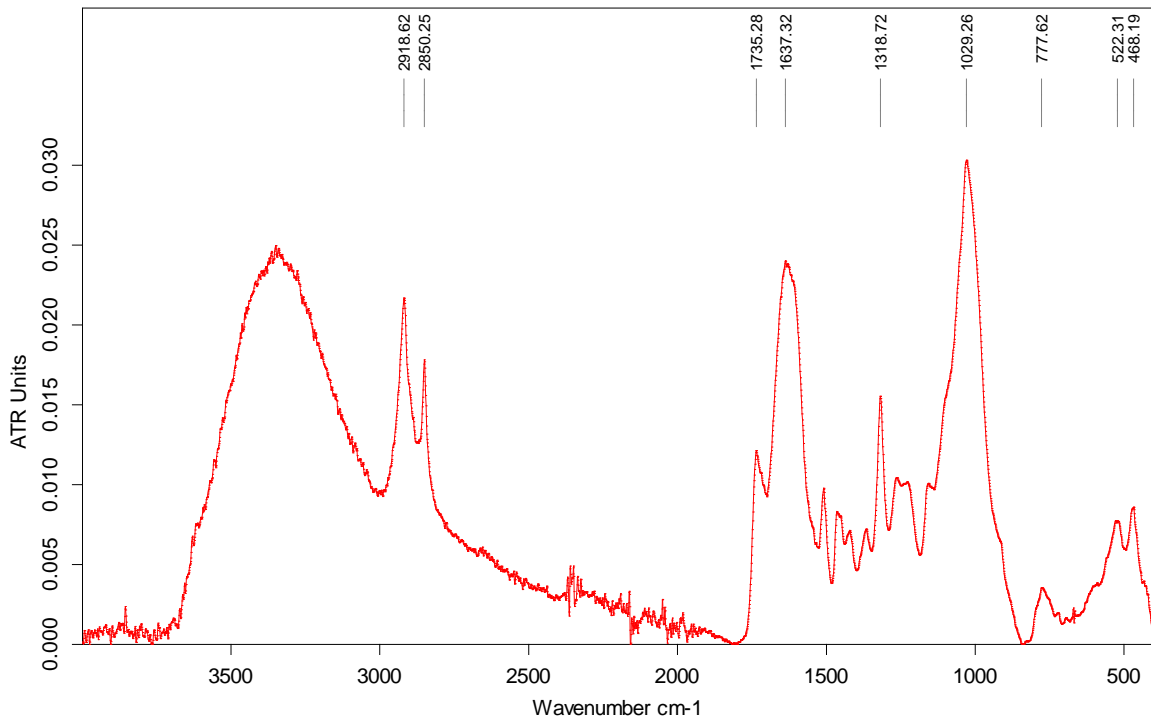
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\Djula 3e unutarnji dio.0	Djula 3e unutarnji dio	Instrument type and / or accessory	19/10/2022
--	------------------------	------------------------------------	------------

Slika 34. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - polipropilen



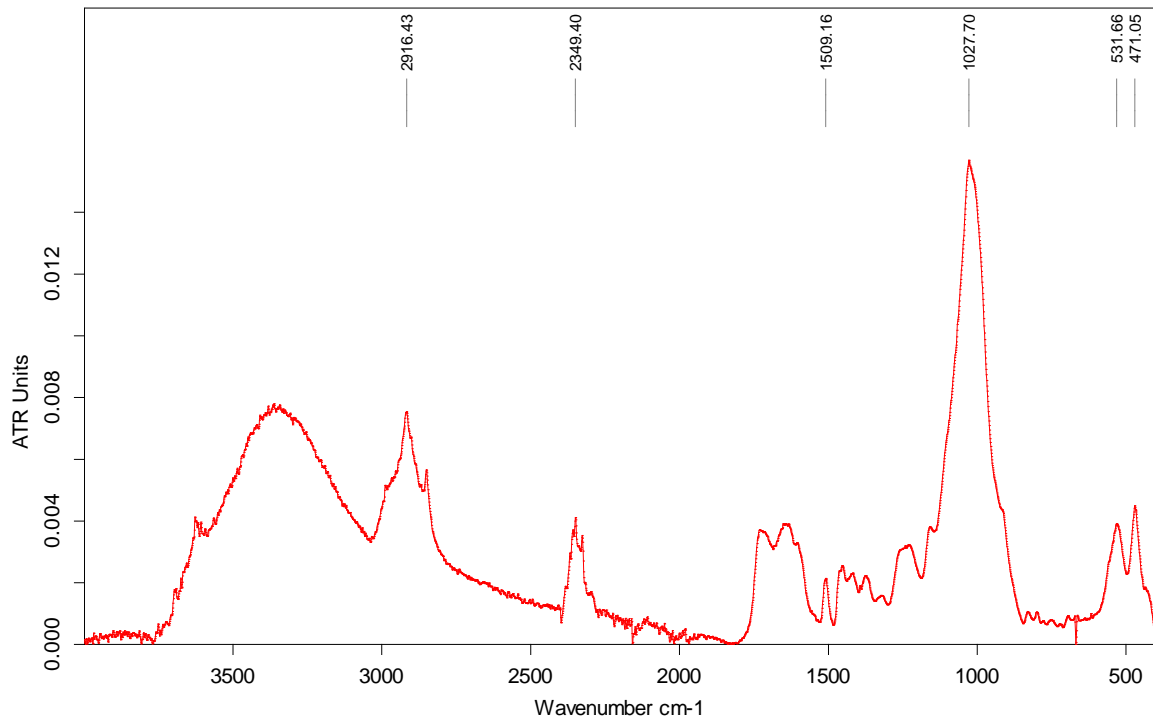
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\spt\DJ 6 C.0	DJ 6 C SPT	Instrument type and / or accessory	21/12/2022
--	------------	------------------------------------	------------

Slika 35. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - LDPE



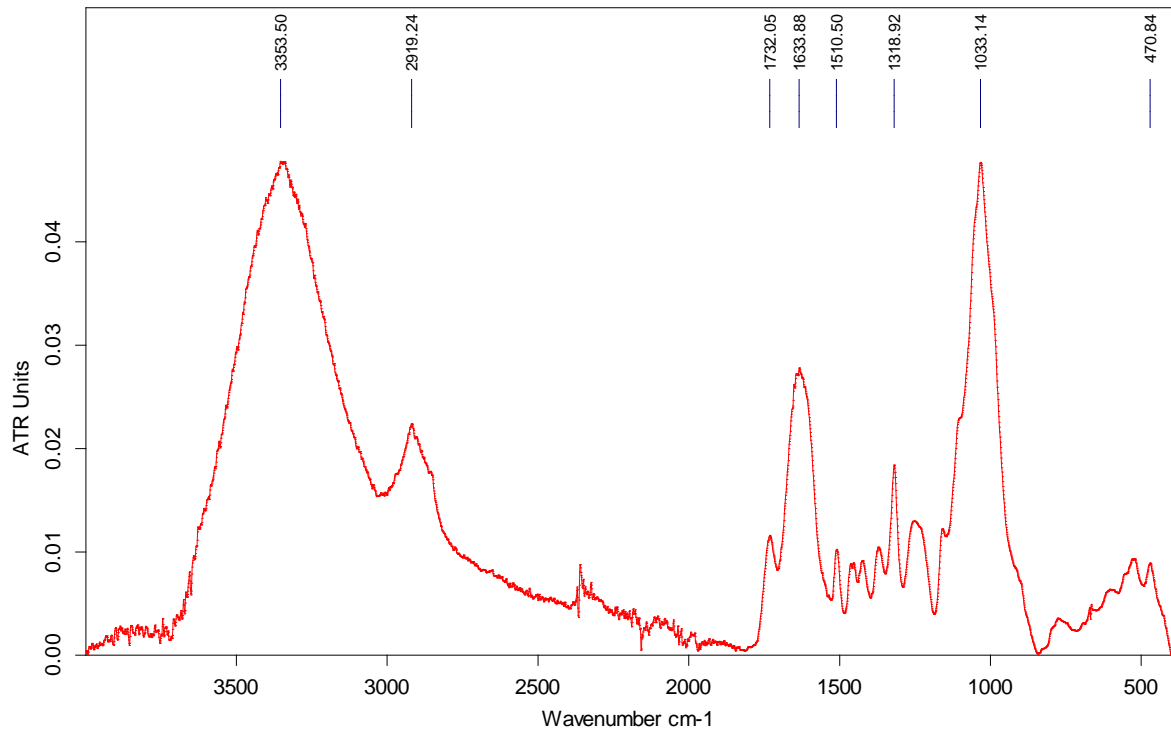
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\spt\DJ3 A.0	DJ3 A	Instrument type and / or accessory	16/11/2022
---	-------	------------------------------------	------------

Slika 36. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - poliamid maranil



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\spt\DJ4 B.0	DJ4 B	Instrument type and / or accessory	21/11/2022
---	-------	------------------------------------	------------

Slika 37. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE: Uzorci mikroplastike - poliuretan i uretan prepolimer



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Ana Ercegovac\spt\DJ3 B.0	DJ3 B	Instrument type and / or accessory	16/11/2022
---	-------	------------------------------------	------------