

**Sprawozdanie merytoryczne z realizacji projektu badawczego:
Formy żelaza w osadach jako znaczniki pochodzenia osadów zdeponowanych w wyniku
naturalnych katastrof w warunkach potencjalnych zmian klimatu
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki
na podstawie umowy UMO 2013/09/B/ST10/00610**

prof. UAM dr hab. Przemysław Niedzielski
Zakład Chemii Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Streszczenie projektu

Cel prowadzonych badań/hipoteza badawcza

Projekt ma na celu przeprowadzenie analizy specjacyjnej próbek osadów, co ma pozwolić na określenie pochodzenia osadów (geochemiczny "odcisk palca") nowej metody analitycznej umożliwiającej równoczesne oznaczanie zawartości jonowych form żelaza: Fe(II) i Fe(III) z wykorzystaniem spektrofotometrii w zakresie promieniowania widzialnego z detektorem szeregu diodowego oraz całkowitej zawartości żelaza wykorzystując tandemowo połączony spektrometr płomieniowej absorpcji atomowej w układzie przepływowo-wstrzykowy.

Zastosowana metoda badawcza/metodyka

Podjęta zostanie próba określenia pochodzenia i drogi przemieszczania się osadów - wyniki oznaczeń zawartości form żelaza zostaną zastosowane jako znaczniki osadów - "odciski

palca". Analizie poddanych zostanie ponad 2500 zgromadzonych wcześniej w wyniku własnych prac terenowych, jak i we współpracy z innymi grupami badawczymi (Badania geochemiczne osadów delty Wisły we współpracy z Instytutem Oceanologii PAN, Polska; Badania geochemiczne skutków tsunami z 2011 roku w Japonii we współpracy z Australia-Pacific Tsunami Research Centre and Natural Hazards Research Laboratory School of Biological, Earth and Environmental Sciences (BEES) Australia oraz Institute for Environmental Research Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) Australia; Badania geochemiczne osadów w ramach Clipperton Island Project, we współpracy z Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) Instituto Politécnico Nacional (IPN) Mexico; Badania geochemiczne skutków cyklonu Tamil oraz badania geochemiczne skutków tsunami z 2011 roku w Meksyku we współpracy z Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) Instituto Politécnico Nacional (IPN) Mexico), osadów. Przede wszystkim będą to osady deponowane w naturalnych katastrofach - tsunami (próbki z południowej Tajlandii pobrane w czterech wyprawach badawczych w latach 2005-2008, próbki z Japonii z 2011 roku), powódzie (osady powodziowe rzeki Warty z lata i zimy 2010 roku, osady powodziowe rzeki Wisły) oraz osady jeziorne (kilkaset próbek z różnych akwenów, w tym próbki profilowe).

W badaniach specjacji żelaza zostanie wykorzystany opisany w literaturze fakt tworzenia z 1,10-fenantroliną kompleksów z jonowymi formami żelaza: żółtego z Fe(III) i czerwonego z Fe(II), przy czym pasma absorpcji obu kompleksów nakładają się wzajemnie. Z różnicy sumy zawartości form Fe(II) i Fe(III) oznaczanej spektrofotometrycznie przy długości fali 396 nm oraz zawartości Fe(II) oznaczanej spektrofotometrycznie przy długości fali 512 nm otrzymana zostanie zawartość formy Fe(III). Ponadto oznaczając z użyciem techniki płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej całkowitą zawartość żelaza w próbce określona zostanie zawartość żelaza występującego w kompleksach. Oznaczenia prowadzone będą on-line z użyciem specjalnie skonstruowanego układu wstrzykowo –przeływowego.

Wpływ spodziewanych rezultatów na rozwój nauki, cywilizacji, społeczeństwa
Przewidywane rezultaty projektu należy rozpatrywać w aspekcie rozwoju narzędzi badań geochemicznych. W zakresie geochemii poszukiwania znaczników chemicznych pochodzenia osadów stanowią nowy, rozwijający się intensywnie kierunek badań, a zastosowanie nowych narzędzi analitycznych jest istotnym przyczynkiem tego rozwoju. Na podstawie wyników zawartości form żelaza w osadach można wskazać potencjalne drogi przemieszczania się

osadów w środowisku czy ich pochodzenie, informacje niezwykle cenne przy rozpatrywaniu np. wpływu osadów na środowisko (wskazane wcześniej badania skutków i przebiegu naturalnych katastrof - tsunami, powodzie).

Skrócony opis projektu

Cel naukowy

Celem projektu jest oznaczanie zawartości form żelaza w ekstraktach osadów, co ma pozwolić na określanie pochodzenia osadów (geochemiczny "odcisk palca"). Na podstawie zawartości form żelaza w osadach podjęta zostanie próba określenia pochodzenia i drogi przemieszczania się osadów - wyniki oznaczeń zawartości form żelaza zostaną zastosowane jako znaczniki osadów - "odciski palca". Powyższe prace zostaną uzupełnione analizami składu pierwiastkowego badanych osadów (Ca, Mg, Mn), z uwzględnieniem zawartości pierwiastków występujących na poziomie śladowym (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). Planowane jest przeprowadzenie szeroko zakrojonych badań zgromadzonych wcześniej próbek osadów. Duża liczba badanych próbek środowiskowych pozwoli na przeprowadzenie analizy chemometrycznej. Analizie poddanych zostanie ponad 2500 zgromadzonych wcześniej w wyniku własnych prac terenowych, jak i we współpracy z innymi grupami badawczymi (Badania geochemiczne osadów delty Wisły we współpracy z Instytutem Oceanologii PAN, Polska; Badania geochemiczne skutków tsunami z 2011 roku w Japonii we współpracy z Australia-Pacific Tsunami Research Centre and Natural Hazards Research Laboratory School of Biological, Earth and Environmental Sciences (BEES) Australia oraz Institute for Environmental Research Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) Australia; Badania geochemiczne osadów w ramach Clipperton Island Project, we współpracy z Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) Instituto Politécnico Nacional (IPN) Mexico; Badania geochemiczne skutków cyklonu Tamil oraz badania geochemiczne skutków tsunami z 2011 roku w Meksyku we współpracy z Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) Instituto Politécnico Nacional (IPN) Mexico), osadów. Przede wszystkim będą to osady deponowane w naturalnych katastrofach - tsunami (próbki z południowej Tajlandii pobrane w czterech wyprawach badawczych w latach 2005-2008, próbki z Japonii z 2011 roku), powodzie (osady powodziowe rzeki Warty z lata i zimy 2010

roku, osady powodziowe rzeki Wisły) oraz osady jeziorne (kilkaset próbek z różnych akwenów, w tym próbki profilowe). Istotnym elementem badań będzie uzupełnienie badanych osadów pobranymi w ramach planowanego projektu próbkami z Arktyki, reprezentującymi zachodzące w przeszłości procesy sedymentacyjne. Należy zaznaczyć, że planowana w projekcie ekspedycja naukowa przeprowadzona będzie w oparciu o infrastrukturę Stacji Polarnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zlokalizowanej na Spitzbergenie jako część stałych prac Stacji, stąd planowane koszty przedsięwzięcia są minimalne (10000zł/2 osoby). Kierownik projektu ma doświadczenie w pracach terenowych, uczestniczył m.in. w badaniach osadów tsunami w dwóch wyprawach badawczych w południowej Tajlandii.

Na podstawie badań kilku tysięcy próbek osadów (dotychczas zgromadzono ich ok. 2500) sprawdzona zostanie hipoteza o możliwości zastosowania wyników analizy specjacyjnej osadów w badaniach procesów depozycyjnych i postdepozycyjnych osadów w tym mechanizmów i skutków katastrof naturalnych. Wobec nasilenia występowania zjawisk katastrofalnych (w ostatnim dziesięcioleciu wystąpiły dwa katastrofalne tsunami, wiele powodzi itp.) być może powiązanego z transformacjami klimatycznymi, badania takie stają się jednym z najistotniejszych problemów poznawczych współczesnej nauki.

Badania znaczników osadów (D'Haen, 2012; Smith, 2011) stanowią rozwijający się w ostatnich latach kierunek badań geochemicznych. Badając zawartość pierwiastków ziem rzadkich (Gallelo, 2012; Xiaojing 2010; Xu, 2009), pierwiastków śladowych (Marx, 2010; da Silva, 2010) w tym arsenu (Barringer, 2011), molibdenu (Chappaz, 2012), ołowiu (Graney, 2012; Hyeong 2011), selenu (Bech2010; Wen, 2011) i innych pierwiastków (Hyeong 2011), uwzględniając skład izotopowy (Mayr, 2009) czy mineralny (Iacoviello 2012; Oskierski, 2013; Xavier, 2008) autorzy publikacji wskazują na wykorzystanie uzyskanych informacji geochemicznych w badaniach pochodzenia i przemieszczania się osadów (Bhonde, 2009; D'Haen, 2012a; Krishnappan, 2009; Righetti, 2011). Przy czym badania znaczników chemicznych osadów znajdują zastosowanie w wielu różnych dziedzinach (Gallelo, 2012; Iacoviello, 2012).

Barringer J.L. et al (2011) *App Geochem* 26, 763–776.

Bech J. et al (2010) *J Geochem Explor* 107, 146–160.

Bhonde U., Bhatt N. (2009) *J Geo Soc Ind* 74, 703-710.

Chappaz A. et al (2012) *Environ Sci Technol* 46, 10934–10940.

D'Haen K. et al (2012) *Prog Phys Geog* 36, 154–186.

D'Haen K. et al (2012a) *Hydrol Process* DOI: 10.1002/hyp.9399.

- da Silva E.F. et al (2009) *Appl Geochem* 24, 383–401.
- Gallelo G. et al (2012) *J Archaeo Sci* DOI: 10.1016/j.jas.2012.10.005.
- Graney J.R., Landis M.S. (2012) *Sci Total Environ* DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.031.
- Hyeong K. et al (2011) *Chem Geol* 286, 240–251.
- Iacoviello F., Martini I. (2012) *Int J Speleo* 41, 317-328.
- Krishnappan B.G., (2009) *Can J Civ Eng* 36, 1622–1633.
- Marx S.K., Kamber B.S. (2010) *App Geochem* 25, 1221–1237.
- Mayr C. et al (2009) *J Paleolimnol* 42, 81–102.
- Oskierski H.C et al (2013) *Miner Deposita* DOI 10.1007/s00126-012-0440-5.
- Righetti M. et al (2011) *J Hydro* 411, 1–11.
- Smith V.C. et al (2011) *Quaty Internat* 97, 246 -104.
- Wen H., Carignan J. (2011) *Geochim Cosmochim Acta* 75, 1411–1427.
- Xavier R.P. et al (2008) *Geol* 36, 743-746.
- Xiaojing Z. et (2010) *Acta Oceanol Sin* 29, 62-77.
- Xu Z. et al (2009) *Geo-Mar Lett* 29, 291–300.

Metodyka

Oznaczenia żelaza w różnego rodzaju próbkach środowiskowych prowadzone są od bardzo dawna [1], jednakże większe zainteresowanie dotychczas budziło badanie zawartości tego pierwiastka w wodach, niż w glebach czy osadach [2]. Wysoka zawartość tego pierwiastka przy jego małej mobilności i niewielkim znaczeniu biologicznym żelaza obecnego w osadach i glebach ograniczała zainteresowanie oznaczaniem jego zawartości. Jednak rozwój badań specjacji pierwiastków i próby wykorzystania informacji o zawartości form do śledzenia przemieszczania się osadów czy określania ich pochodzenia [3] (geochemiczny „odcisk palca”) mogą powodować zainteresowanie badaniami specjacji żelaza. W badaniach wykorzystana będzie opracowana pod kątem przeprowadzenia badań niniejszego projektu nowa metodyka analityczna umożliwiająca równoczesne oznaczanie zawartości jonowych form żelaza: Fe(II) i Fe(III) z wykorzystaniem spektrofotometrii w zakresie promieniowania widzialnego z detektorem szeregu diodowego oraz całkowitej zawartości żelaza wykorzystując tandemowo połączony spektrometr płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej w układzie przepływowo-wstrzykowym. W trakcie przygotowywania założeń merytorycznych badań planowanego projektu badawczego przetestowano modelowy układ tandemowej spektrofotometrii UV-Vis z detektorem diodowym i płomieniowej absorpcyjnej

spektrometrii atomowej. Nowy układ analityczny umożliwił oznaczenia zawartości jonowych form żelaza Fe(II) i Fe(III) oraz niejonowych form skompleksowanych w ekstraktach próbek stałych: osadów i gleb. Uzyskano granice wykrywalności 0.2; 0.9 i 0.9 ng.mL⁻¹ odpowiednio dla Fe(II), Fe(III) i całkowitego żelaza w ekstraktach próbek stałych, precyzja oznaczeń zawierała się w przedziale 1.8% do 2.4%. Opracowaną i wstępnie zoptymalizowaną metodę analityczną zastosowano w badaniach specjacji żelaza we frakcji wymywanej kwasem kilkudziesięciu osadów i gleb różnego pochodzenia. Ograniczenia i niedogodności zastosowania posiadanego kilkunastoletniego spektrometru płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako detektora w układzie tandemowym takie jak: mały zakres dynamiczny (przedział oznaczanych stężeń żelaza), stąd konieczność rozcieńczania części próbek, zmieniająca się z trawieniem próbek o skomplikowanej matrycy stabilność płomienia, wskazały na celowość wykorzystania nowszego detektora. Metodyka analityczna została przedstawiona w publikacji: L. Kozak, P. Niedzielski, W. Wachowiak, The tandem analytical method of flow injection diode array spectrophotometry and flame atomic absorption spectrometry (FI DAD(Vis)-FAAS) in iron speciation studies using 1,10-phenanthroline complexes, *Microchemical Journal*, 110 (2013) 54-60 (IF5=3,048 MNiSW=30) i fragmentarycznie opisana poniżej.

W badaniach specjacji żelaza zostanie wykorzystany opisany w literaturze (A. E. Harvey, J.A. Smart, E.S. Amis, Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron (II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 26-29) fakt tworzenia z 1,10-fenantroliną kompleksów z jonowymi formami żelaza: żółtego z Fe(III) i czerwonego z Fe(II), przy czym pasma absorpcji obu kompleksów nakładają się wzajemnie. Dla kompleksów Fe(II) i Fe(III) molowy współczynnik absorpcji dla absorpcji promieniowania o długości fali 396 nm jest taki sam, co umożliwia oznaczanie całkowitej zawartości żelaza w formie jonowej. Promieniowanie o długości fali powyżej 480 nm jest absorbowane tylko przez kompleks Fe(II), z maksimum absorpcji przy 512 nm, co umożliwia z kolei oznaczanie zawartości formy Fe(II). Z różnicy sumy zawartości form Fe(II) i Fe(III) oznaczonej spektrofotometrycznie przy długości fali 396 nm oraz zawartości Fe(II) oznaczonej spektrofotometrycznie przy długości fali 512 nm otrzymano zawartość formy Fe(III). Ponadto oznaczając z użyciem techniki płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej całkowitą zawartość żelaza w próbce określona zostanie zawartość żelaza występującego w kompleksach organicznych (ale nie wbudowanego w materię organiczną) i nieorganicznych. Zawartość żelaza skompleksowanego stanowił różnicę między zawartością sumy form jonowych żelaza (oznaczonej spektrofotometrycznie przy długości fali 396 nm) a całkowitą

zawartością żelaza oznaczaną z użyciem płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Oznaczenia prowadzone będą on-line z użyciem specjalnie skonstruowanego układu wstrzykowo – przepływowego. W skład układu pracującego w trybie wstrzykowo-przepływowym wchodzić będą połączone szeregowo w tandem dwa detektory: spektrofotometr szeregu diodowego pracujący w zakresie promieniowania widzialnego (DADVis) oraz spektrometr płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Wykorzystując możliwość równoczesnego pomiaru spektrofotometrycznego absorbancji próbki po dodaniu 1,10-fenantroliny przy dwóch długościach fali: 396 nm i 512 nm oraz spektrometrycznego pomiaru zawartości żelaza całkowitego zawartości form żelaza Fe(II), Fe(III) oraz żelaza w kompleksach nieorganicznych i organicznych uzyskiwane będą równocześnie w ramach jednej analizy. W oznaczeniach zawartości żelaza stosowano metody kolorymetryczne, które zostały niemal całkiem wyparte przez oznaczenia spektrometryczne [4]. W oznaczeniach kolorymetrycznych najszerze zastosowanie znalazły metody z wykorzystaniem barwnych kompleksów tworzonych przez żelazo z jonami rodankowymi, 2,2'-dipirydylem oraz 1,10-fenantroliną. Jony rodankowe tworzą z Fe(III) czerwony kompleks o maksimum absorpcji przy 475-485 nm [5], 1,10-fenantrolina tworzy żółty kompleks o maksimum absorpcji 396 nm [6]. Z Fe(II) reagują 2,2'-dipirydydyl tworząc czerwony kompleks o maksimum absorpcji przy 520 nm [7] oraz 1,10-fenantrolina tworząc również czerwony kompleks o maksimum absorpcji około 510 nm [6, 8]. Jakkolwiek w kolorymetrycznych oznaczeniach zawartości żelaza wykorzystywane są również kompleksy tego pierwiastka z innymi odczynnikami [9], to jednak największe zastosowanie w analityce żelaza znalazły trzy powyższe metody. Wykorzystując fakt selektywnego tworzenia kompleksów z różnymi formami żelaza metody kolorymetryczne znalazły zastosowanie w badaniach specjacji tego pierwiastka. Przykładowo metoda oparta na reakcji żelaza z 1,10-fenantroliną była wykorzystywana do selektywnego oznaczania zawartości form: Fe(II) i Fe(III). Przy czym zarówno wykorzystany został fakt tworzenia przez formy żelaza różnobarwnych kompleksów oznaczanych sekwencyjnie przy różnych długościach fali: 396 nm oraz 512 nm odpowiednio dla Fe(III) i Fe(II) [6], jak i sekwencyjnego oznaczania formy Fe(II) i całkowitego żelaza po redukcji Fe(III) do Fe(II) [10,11]. 1,10-fenantrolina była również wykorzystywana w sekwencyjnym oznaczaniu form żelaza w bezpośrednich oznaczeniach kolorymetrycznych połączonych z miareczkowaniem kolorymetrycznym [12].

[1] N.H. Furman ed., Standard methods of chemical analysis, D.van Nostrand, Princeton 1962.

[2] H.L. Watts, Colorimetric Determination of Large Amounts of Iron, Anal. Chem., 36

- (1964) 334-336.
- [3] L. Kozak, P. Niedzielski, Arsenic speciation in marine sediments samples from the 26.12.2004 tsunami area in Thailand, *Pol. J. Environ. Stud.*, 18(1), 2009, 87-92.
- [4] S.J. Hosseinimehr, G. Bagheri, M. Gholipour, H. Mokarami, Comparative Spectrophotometric and Atomic Absorption Determination of Iron Content in Wheat Flour, *J. Biol. Scienc.*, 7 (20017) 451-453.
- [5] P.K. Tarafder, R. Thakur, Surfactant-mediated extraction of iron and its spectrophotometric determination in rocks, minerals, soils, stream sediments and water samples, *Microchem. J.*, 80 (2005) 39-43.
- [6] A. E. Harvey, J.A. Smart, E.S. Amis, Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron (II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 26-29.
- [7] D. Whitehead, S.A. Malik, Determination of Ferrous and Total Iron in Silicate Rocks by Automated Colorimetry, *Anal. Chem.* 47 (1975) 554-556.
- [8] M.L. Lozano-Camargo, A. Rojas-Hernandez, M. Gomez-Hernandez, M.L. Pacheco-Hernandez, L. Galicia, M.T. Ramirez-Silva, UV-visible spectroscopic and electrochemical study of the complex formation between Fe(II) and 5-amino-1,10-phenantroline (5-Aphen) in aqueous solution, *Talanta* 72 (2007) 1458-1468.
- [9] H. Filik, D. Giray, Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry, *Food Chem.* 130 (2012) 209-213.
- [10] M.A. Feres, B.F. Reis, A downsized flow set up based on multicommutation for the sequential photometric determination of iron(II)/iron(III) and nitrite/nitrate in surface water, *Talanta* 68 (2005) 422-428.
- [11] C.X. Galhardo, J.C. Masini, Sequential injection analysis as a tool for in situ monitoring of Fe(II), Fe(III), NO₃⁻ and NO₂⁻ in natural and waste waters, *Anal. Chim. Acta* 438 (2001) 39-48.
- [12] J. Kochana, A. Parczewski, New Method of Simultaneous Determination of Fe(II) and Fe(III) by Two-Component Photometric Titration, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 42 (1997) 411 - 416.

Znaczenie projektu

W warunkach potencjalnych zmian klimatycznych naturalne katastrofy (klęski żywiołowe - tsunami, powódzie) nie dosyć, iż pozostają całkowicie poza kontrolą człowieka, to jeszcze w sposób trwały i długoterminowy mogą zmieniać środowisko. Będąca skutkiem katastrof depozycja osadów i migracja obecnych w nich składników do środowiska mogą stanowić

zanieczyszczenie a nawet degradację środowiska naturalnego. W badaniach skutków katastrof istotne są nie tylko próby oszacowania wpływu zdeponowanych osadów na środowisko, ale również badania samego procesu depozycji i określenia pochodzenia osadów i dróg ich przemieszczania.

Tsunami to fale morskie generowane z powodu zmian geologicznych w pobliżu dna oceanu. Fale te powstają w wyniku trzęsień ziemi, wybuchu wulkanu, osuwisk, spadania do morza a w szczególności do zatoki dużych odłamków skalnych czy lodu odrywanych w wyniku wstrząsów. Bardzo rzadko przyczyną powstawania fal tsunami jest uderzenie meteorytu. Na otwartym oceanie fale te mogą być trudne do zaobserwowania ze względu na olbrzymią długość nawet do 200 km i niewielką wysokość. Fale tsunami poruszają się początkowo z dużą prędkością, która może osiągnąć wartość 800km/h. Gdy zbliżą się do płytkich wód przybrzeżnych ich prędkość stopniowo maleje, w pobliżu wybrzeża fala tsunami rozchodzi się niemal w linii prostej. Fala tsunami zbliżając się do brzegu wyhamowuje, ale wielokrotnie zwiększa się jej wysokość. Konsekwencją nagłego zalewu wodami morskimi mogą być ofiary w ludziach, straty materialne, zniszczenia infrastruktury, budynków, ale także erozja wybrzeża, uszkodzenie raf koralowych. Potężne masy wody niosą ze sobą nie tylko duże ilości soli, powodujących długotrwałe zasolenie wód gruntowych, powierzchniowych i gruntów, ale również deponują na lądzie ogromne ilości osadów, będących źródłem soli, metali ciężkich oraz metaloidów. Zanieczyszczenia te w czasie pory deszczowej wymywane są z osadów i przedostają się do ekosystemów, stwarzając zagrożenie dla organizmów żywych.

Procesem nieodłącznie charakteryzującym środowisko doliny rzecznej są okresowo występujące na obszarach nizinnych wezbrania, mogące zachodzić w różnej skali. Zagospodarowywanie naturalnych terenów zalewowych jest jedną z przyczyn wzrostu intensywności i częstotliwości powodzi. Wśród skutków powodzi można wyróżnić najbardziej drastyczne, związane z utratą życia lub zdrowia ludzi, z bezpośrednimi zniszczeniami. Istotne są również skutki środowiskowe związane z uwolnieniem zanieczyszczeń z zalanych obiektów (np. oczyszczalnie ścieków czy składowiska odpadów). Zanieczyszczenia te mogą zostać „zmagazynowane” w naniesionych podczas powodzi osadach i przez długi czas uwalniać się do środowiska wpływając na jego stan. W badaniach przemieszczania się osadów zdeponowanych podczas naturalnych katastrof istotności nabierają próby wykorzystania badań chemicznych osadów (w tym badań specjacji pierwiastków) w celu znalezienia znaczników chemicznych (składników osadów) wskazujących pochodzenie osadów ("odcisk palca" osadów).

Badania nad chemicznymi znacznikami osadów wykorzystujące narzędzia analizy specjacyjnej nie mając odniesienia w literaturze stanowią nowatorskie badania wytyczające nowe kierunki badań w geochemii. Dla przeprowadzenia badań wykorzystywana będzie opracowana na potrzeby tych badań nowa metoda analityczna. Planowane badania zawartości form żelaza w dużej ilości próbek osadów i ich zastosowanie w ocenie pochodzenia i przemieszczania się osadów w środowisku stanowią nowość naukową w zakresie badań geochemicznych. Prace nad wykorzystaniem informacji o zawartości wybranych składników jako "odcisku palca" osadów informującego o procesach jakim osady te podlegały, są podejmowane rzadko i mają pionierski charakter. Z tych względów planowane badania stanowią istotną nowość naukową i mogą prowadzić do odkryć naukowych w zakresie chemii analitycznej i geochemii.

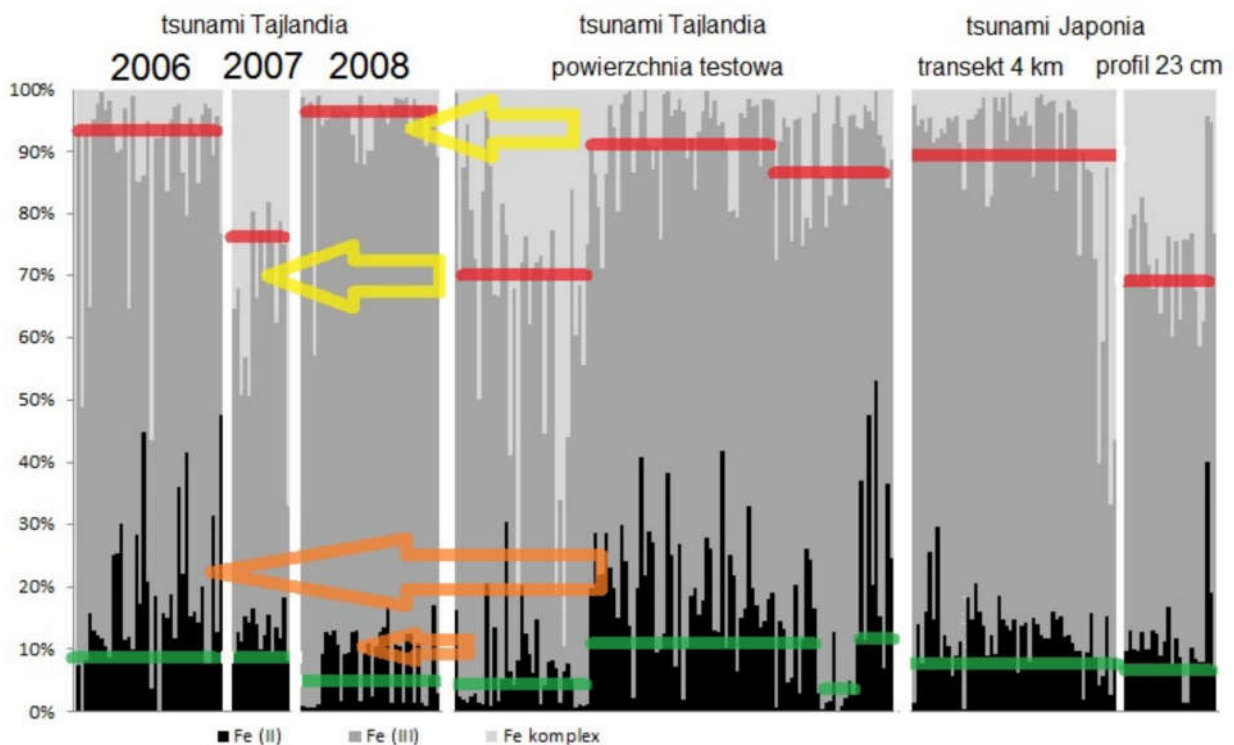
Kolejne naturalne katastrofy (kolejne powodzie, katastrofalne tsunami z 2011 roku) wskazały na konieczność podjęcia badań tych zjawisk i opracowania narzędzi, w tym narzędzi analityki chemicznej, w celu przeprowadzenia badań mechanizmów i skutków naturalnych katastrof. Znaczenie tych badań wydaje się ogromne, zarówno w aspekcie poznawczym, ale również w dalszej perspektywie w zapobieganiu, czy ograniczaniu skutków naturalnych katastrof, których występowania w opinii części naukowców, będzie coraz częstsze.

Koncepcja i plan badań

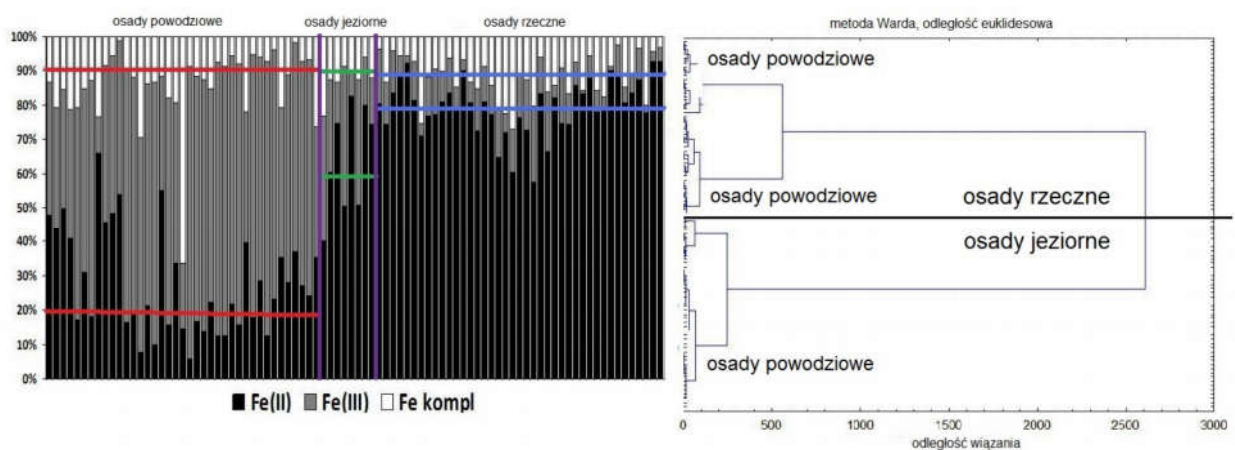
Opracowana metodyka analityczna pozwala na wykonywanie oznaczeń w całkowicie zautomatyzowanym układzie analitycznym w czasie nieprzekraczającym 30 sekund dla analizy pojedynczej próbki. Dzięki prostocie, szybkości, możliwości zautomatyzowania i uniwersalności proponowana metodyka analityczna może stać się istotnym narzędziem dla badania specjacji żelaza. Wysoka zawartość tego pierwiastka przy jego małej mobilności i niewielkim znaczeniu biologicznym żelaza obecnego w osadach i glebach dotychczas ograniczała zainteresowanie oznaczaniem jego zawartości. Jednak rozwój badań specjacji pierwiastków i próby wykorzystania informacji o zawartości form różnych pierwiastków (Kozak L., Niedzielski P., Environmental impact of flood: the study of arsenic speciation in exchangeable fraction of flood sediments of Warta river (Poland) in determination of "finger prints" of the pollutants origin and the ways of the migration, Chemosphere 2012 on-line) do śledzenia przemieszczania się osadów czy określania ich pochodzenia (geochemiczny „odcisk palca”) mogą powodować zainteresowanie badaniami specjacji żelaza. Planowane prace badawcze stanowiąc będą nowość w zakresie badań geochemicznych nad poszukiwaniem znaczników pochodzenia osadów ("odcisk palca osadów").

Dotychczasowe prace naukowe wnioskodawcy projektu prowadzone w przedstawionych aspektach od około 7 lat (P. Niedzielski, The new concept of hyphenated analytical system: simultaneous determination of inorganic arsenic (III), arsenic (V), selenium (IV) and selenium (VI) by high performance liquid chromatography – hydride generation – (fast sequential) atomic absorption spectrometry during single analysis, *Anal. Chim. Acta.*, 551, 199-206, 2005 - 38 cytowań, IF5=4.144 MNiSW=40, P. Niedzielski, I. Kurzyca, J. Siepak, A new tool for inorganic nitrogen speciation study: simultaneously determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples, *Anal. Chim. Acta.*, 577, 220-224, 2006 – 32 cytowania, IF5=4.144 MNiSW=40, W. Szczuciński, N. Chaimanee, P. Niedzielski, G. Rachlewicz, D. Saisuttichai, T. Tepsuwan, S. Lorenc, J. Siepak, Environmental and geological impacts of the 26 December 2004 tsunami in coastal zone of Thailand – overview of some short and long-term effects, *Pol. J. Environ. Stud.* 2006, 15, 2006 793-810 - 50 cytowań, W. Szczuciński, P. Niedzielski, G. Rachlewicz, T. Sobczyński, A. Ziola, A. Kowalski, S. Lorenc, J. Siepak, Contamination of tsunami sediments in a coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand, *Environ. Geol.*, 49, 321-331, 2005 – 40 cytowań, IF5=1.892 MNiSW=20, najnowsza praca z tej tematyki to: Kozak L., Skolasinska K., Niedzielski P., Environmental impact of flood: the study of arsenic speciation in exchangeable fraction of flood sediments of Warta river (Poland) in determination of "finger prints" of the pollutants origin and the ways of the migration, *Chemosphere* 89, 2012, 257-261, IF5=3.613 MNiSW=40) są uznawane i doceniane przez środowisko naukowe, co stanowi istotną przesłankę co do oceny celowości zamierzonych w niniejszym projekcie badań, zarówno w zakresie analitycznym jak i geochemicznym. Planowane badania bazując na wcześniejszych pracach, mogą w istotnym stopniu rozszerzyć wiedzę zarówno w aspekcie chemii analitycznej jak i geochemii. Ponadto wstępnie przeprowadzone podczas przygotowywania niniejszego projektu prace badawcze potwierdziły założenia opisywanych badań - wykorzystanie wyników zawartości form żelaza jako "odcisku palca" osadów. W opisywanych badaniach pilotażowych przeprowadzono również próbę wykorzystania wyników zawartości form żelaza w próbkach osadów do określenia potencjalnej drogi przemieszczania się osadów w środowisku. Badaniom poddano osady zdeponowane w ujściu Wisły do Zatoki Gdańskiej, poszukując potencjalnej drogi depozycji osadów niesionych w fali powodziowej. Podobne prace wcześniej były prowadzone i opublikowane dla badań zawartości form arsenu.

Przeprowadzono wstępne oznaczenia zawartości form żelaza (według wyżej wskazanej metodyki) dla ok. 500 próbek osadów różnego pochodzenia: osadów tsunami z Tajlandii pobranych w okresie kilku lat po tsunami, osadów tsunami z Japonii (pobrane w transekcji 4 km od wybrzeża oraz profilu warstwy osadów o miąższości 23 cm), osadów powodziowych Warty i Wisły oraz osadów jeziornych. Zestawione na rysunkach wyniki obrazują charakterystyczne dla wyróżnionych grup próbek zróżnicowanie zawartości form żelaza, pozwalające na wnioskowanie o podobieństwie procesów depozycyjnych i postdepozycyjnych dla różnych obszarów (rysunek 1 i 2) oraz przemieszczania osadów (rysunek 3).

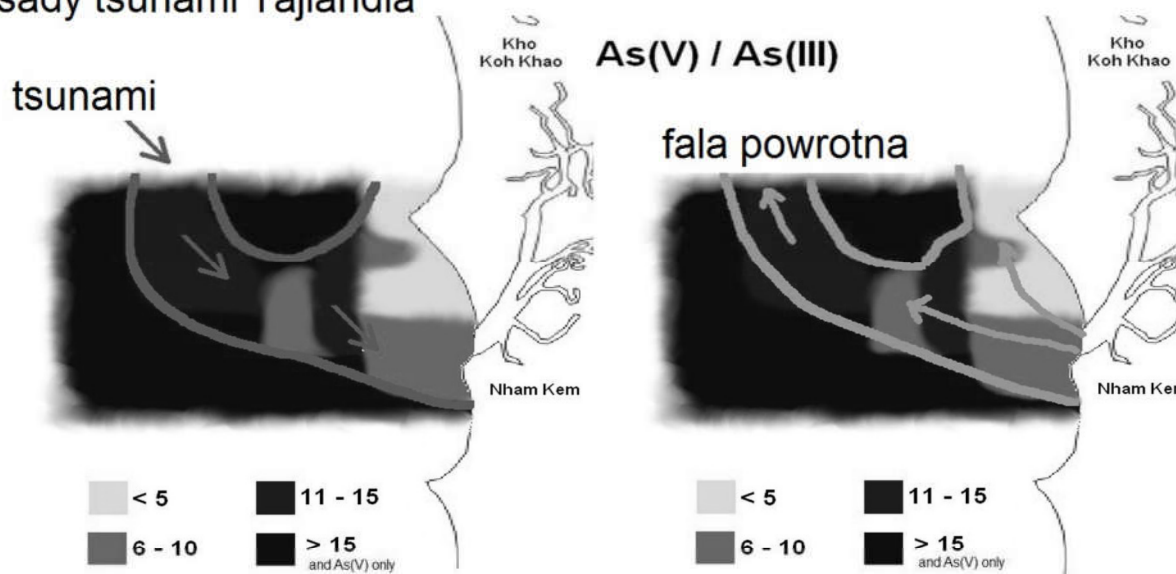


Rysunek 1. Formy żelaza w osadach tsunami, strzałki wskazują podobieństwo przebiegu procesów postdepozycyjnych dla osadów z różnych obszarów

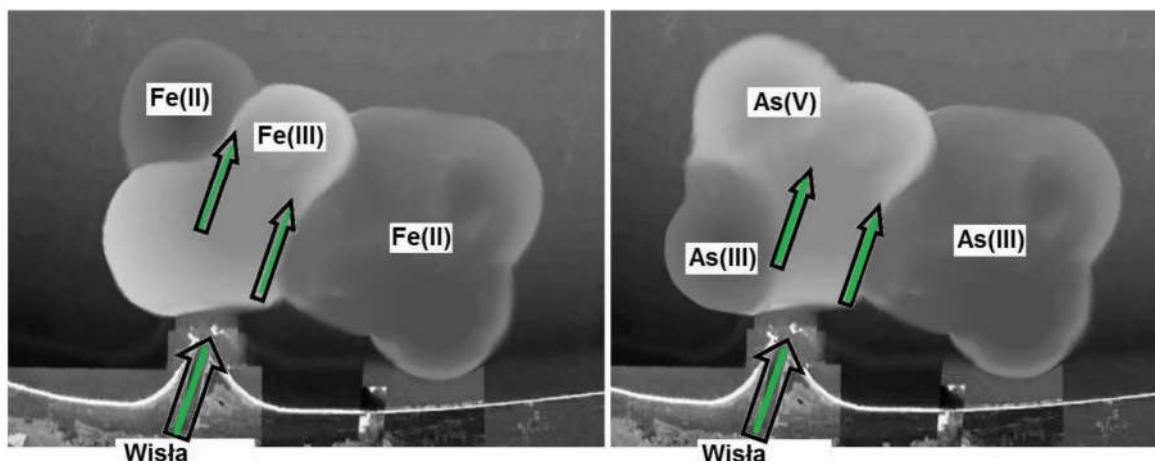


Rysunek 2. Formy żelaza w osadach jeziornych i rzecznych, osady powodziowe w zależności od warunków depozycji wykazują podobieństwo do osadów rzecznych lub jeziornych

osady tsunami Tajlandia



osady powodziowe Wisły



Rysunek 3. Hipotetyczne przemieszczanie się osadów tsunami (Tajlandia) oraz osadów powodziowych rzeki Wisły

Wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania informacji o zawartości form żelaza (podobnie jak dla stwierdzono to wcześniej dla badań zawartości form arsenu) do badań przemieszczania się osadów w środowisku. Dotychczasowe badania nad znacznikami pochodzenia osadów wskazały wysoki potencjał poznawczy w badaniu procesów zachodzących w środowisku. Przedstawione prace pozwalają przypuszczać, że zawartość form żelaza w osadach stanowi "geochemiczny odcisk palca" osadów i pozwala na podejmowanie prób określenia dróg przemieszczania się osadów w środowisku, ich depozycji

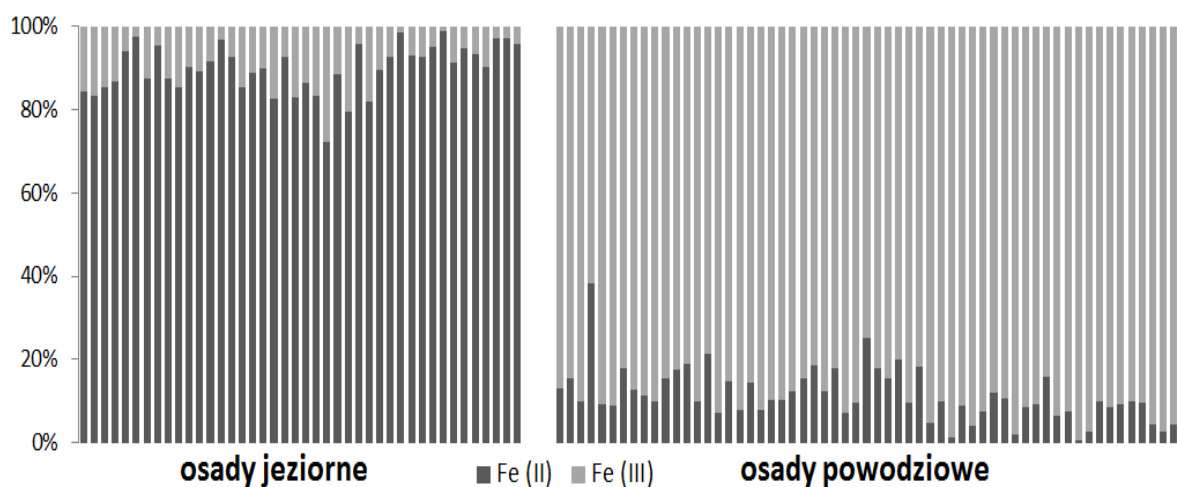
i pochodzenia. Prace nad geochemicznymi znacznikami pochodzenia osadów mogą wnieść bardzo wiele informacji i poszerzyć aktualny stan wiedzy. Prace pilotażowe przeprowadzone w trakcie przygotowywania założeń niniejszego projektu badawczego wskazały na celowość i duży potencjał poznawczy planowanych badań.

Wyniki projektu

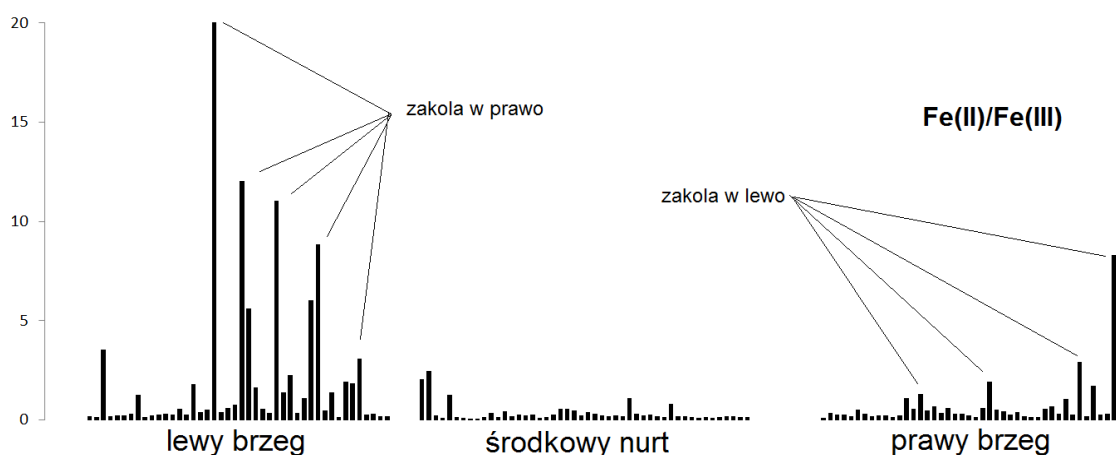
Osiągnięcia

W badaniach finansowanych przez NCN jako projekt UMO-2013/09/B/ST10/00610 przeprowadzono, zgodnie z planem projektu, analizy ponad 2 000 próbek zgromadzonych zarówno w trakcie przygotowań do badań, jak i podczas realizacji projektu badawczego. Jako najważniejsze osiągnięcia badań należy wskazać:

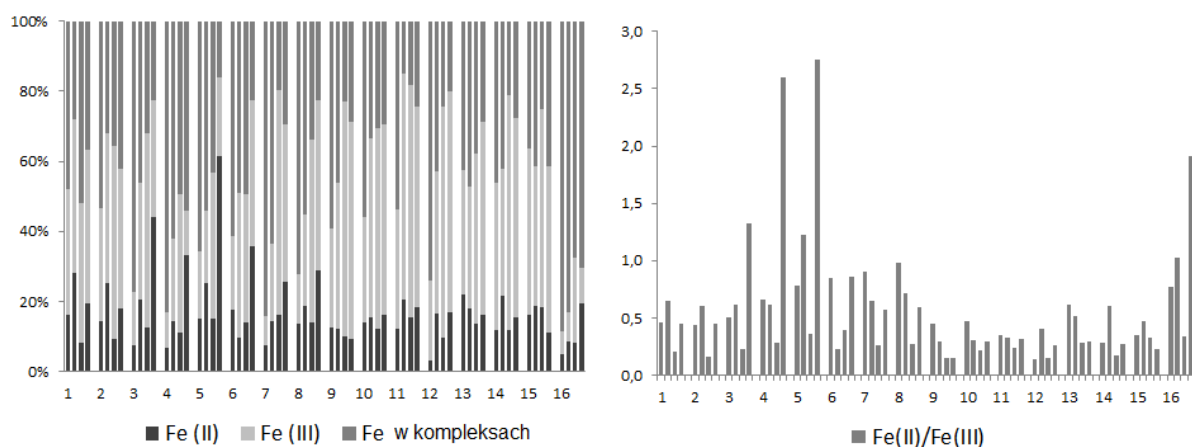
- potwierdzenie hipotezy stanowiącej założenie merytoryczne projektu o związku między drogą depozycji osadów a zawartością w osadach form żelaza: stwierdzono dwa odmienne rodzaje kształtowania się zawartości form żelaza – charakterystyczną dla osadów jeziornych (powolna depozycja osadów) przewagę Fe(II) i równie charakterystyczną dla osadów powodziowych (szybka erozja/depozycja) przewagę Fe(III), wzajemne relacje zawartości tych form stanowią cechę charakterystyczną (stosunek Fe(II)/Fe(III) jako „geochemiczny odcisk palca”) osadów (publikacja w recenzji);



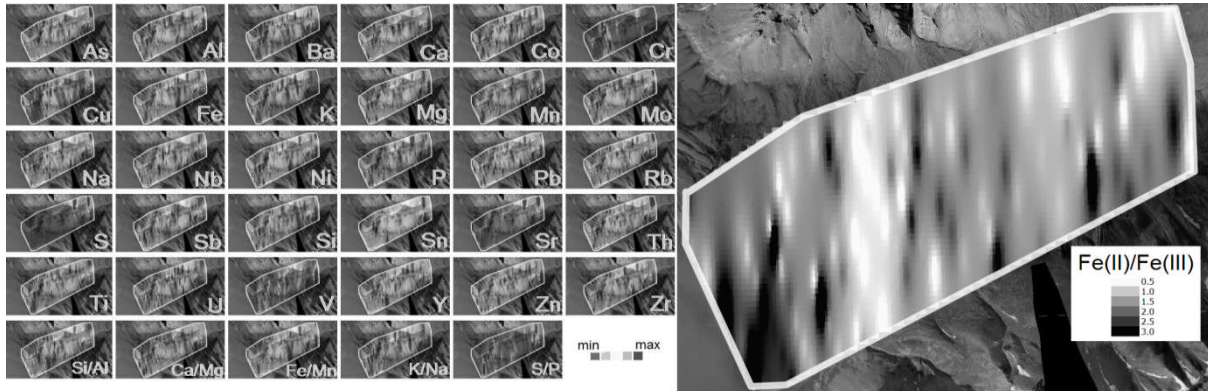
- zastosowanie informacji o zawartości form żelaza w osadach (jako współczynnik Fe(II)/Fe(III)) w próbie interpretacji procesów depozycji i erozji zachodzących w korycie rzeczonym; w badaniach przeprowadzonych na 40-kilometrowym odcinku rzeki Parsęty wykazano związek między zawartością form żelaza a procesami erozji i depozycji związanymi z zakolami rzeki; jako najważniejsze osiągnięcie tych badań należy wskazać próbę interpretacji zawartości form żelaza w kontekście oddziaływania siły Coriolisa na procesy zachodzące w korycie rzeczonym (publikacja w recenzji, rozprawa doktorska);



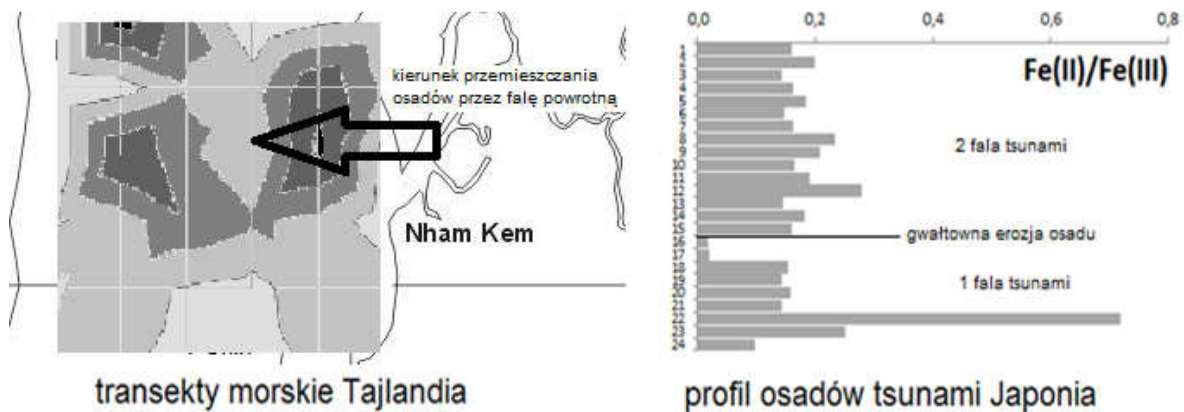
- stwierdzenie zmian specjacji żelaza w osadach zdeponowanych w trakcie tsunami z 2004 roku w Tajlandii. Próbkę osadów pobierano z 16 stanowisk badawczych (różne lokalizacje) w cyklu czteroletnim. Uzyskane wyniki wskazują na zmiany specjacji żelaza w badanych osadach związane prawdopodobnie z wymywaniem (w trakcie pory deszczowej) i „odbudowywaniem” frakcji mobilnej osadów (publikacja w recenzji);



- badania zmienności przestrzennej występowania form żelaza podczas (?) kształtowania się morfologii utworów polodowcowych w trakcie cofania się lodowca (kontekst zmian klimatycznych) – mapa geochemiczna doliny rzeki Ebby, Spitsbergen (publikacja w przygotowaniu), badania zmienności przestrzennej zawartości całkowitej 30 pierwiastków i zawartości we frakcji wymywanej kwasem 50 pierwiastków w próbkach materiału pobranego w powyższej dolinie (publikacja w przygotowaniu);



- badania zmienności przestrzennej występowania form żelaza w osadach jako znacznika ich przemieszczania się w środowisku w trakcie naturalnych katastrof (tsunami 2004 Tajlandia i tsunami 2010 Japonia; powódzie 2010 i 2011 Warta i Wisła – potencjalne nasilenie zjawisk powodziowych w kontekście zmian klimatycznych (publikacje w przygotowaniu).



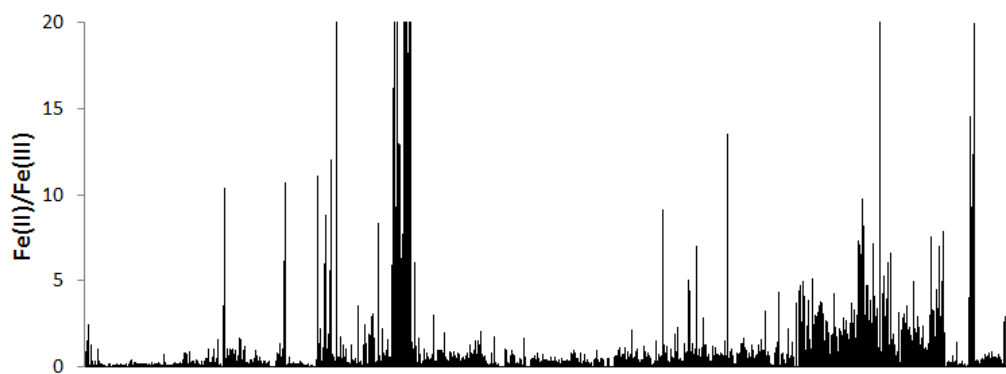
Uzyskane wyniki

Analizom poddano próbki (łącznie **2 019**) reprezentujące różne geosystemy:

- próbki pobrane w południowej Tajlandii (Phuket, Kho Kho Kao) latach 2005-2008 po tsunami z grudnia 2004 roku (**560** próbek, przede wszystkim próbki osadów deponowanych przez tsunami);

- próbki osadów morskich (**36** próbek Morze Andamańskie, **54** próbki Morze Południowochińskie);
- próbki osadów naniesionych przez tsunami z 2011 roku w Japonii (**77** próbek); próbki gleb (**36** próbek z Tajlandii, **8** próbek Egipt);
- próbki osadów jeziornych (**185** próbki z jezior Wielkopolski, **14** próbek ze stawów w Tatrach);
- próbki osadów naniesionych przez rzekę Wartę w trakcie powodzi w 2010 i 2011 roku (**98** próbek) oraz przez rzekę Wisłę w 2010 roku (**41** próbek);
- próbki osadów rzecznych (rzeka Parsęta **163** próbki, Wisła **48** próbek);
- próbki osadów plażowych (Bałtyk **350** próbek); osady polodowcowe (**325** próbek ze Spitsbergenu), profile geologiczne (**24** próbki z sąsiedztwa Zakładów Chemicznych).

Zgodnie z planem badań projektu dokonano ekstrakcji frakcji wymywanej kwasem chlorowodorowym (2M) i oznaczono formy żelaza (Fe(II), Fe(III), Fe w postaci kompleksów) oraz zawartości żelaza, manganu, wapnia i magnezu (łącznie **14 133** oznaczeń). W badanych próbkach oznaczono również zawartość metali (kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku) uzyskując łącznie **14 133** wyników. Podczas prowadzenia badań w ramach projektu badawczego pojawiły się, nie planowane wcześniej, możliwości rozszerzenia wykonywanych badań: dostęp do spektrometrów ICP-OES i MIP-OES (grant aparaturowy firmy Agilent) oraz przenośnego spektrometru XRF (współpraca badawcza z Wydziałem Historycznym UAM). Możliwości wykorzystania tej aparatury w badaniach niniejszego projektu pozwoliły na wykonanie dodatkowych analiz frakcji wymywanej kwasem badanych próbek (**420** analiz MIP-OES – oznaczenie dodatkowo 15 pierwiastków – **6 300** wyników; **404** analizy ICP-OES – oznaczenie dodatkowo 50 pierwiastków – **20 200** wyników) oraz oznaczenie (z użyciem techniki XRF) całkowitej zawartości 18 pierwiastków dla **345** próbek i 30 pierwiastków dla **301** próbek uzyskując 15 240 wyników. Wynikiem badań przeprowadzonych w projekcie jest łącznie **70 000** wyników analiz. Dla zapewnienia jakości zgodnie z wymaganiami systemu zarządzania jakością wg. normy ISO17025 przeprowadzono walidację procedur analitycznych, określono ich charakterystykę, oszacowano niepewności pomiarowe oraz zapewniono spójność pomiarową przez analizy certyfikowanych materiałów odniesienia (łącznie wykorzystano ich ponad 10 dla różnych matryc) lub przy ich braku przez zastosowanie metody dodatku wzorca. Prace aplikacyjne związane z rozwiązaniem problemów analitycznych zostały zamieszczone w trzech publikacjach naukowych.



Zawartość form żelaza (wyrażona współczynnikiem Fe(II)/Fe(III) we wszystkich badanych próbkach

Realizowane cele

Zrealizowane cele badawcze

Ze zgromadzonych ponad 3000 próbek środowiskowych do analiz wybrano około 2000 próbek przypuszczalnie najbardziej reprezentatywnych dla realizacji założeń projektu. Należy jednak podkreślić, że prace zapoczątkowane w projekcie prowadzone są w dalszym ciągu zarówno z wykorzystaniem próbek już zgromadzonych, jak i pozyskiwanych w pracach terenowych (przygotowana trzecia wyprawa polarna w lipcu 2016 roku).

Celem projektu było oznaczenie zawartości form żelaza we frakcji osadów wymywanej kwasem, w kontekście określenia pochodzenia osadów (geochemiczny "odcisk palca"). Na podstawie zawartości form żelaza w osadach podjęta została próba określenia pochodzenia i drogi przemieszczania się osadów - wyniki oznaczeń zawartości form żelaza zostały zastosowane jako znaczniki osadów - "odciski palca". Na podstawie uzyskanych ponad 14 000 wyników zawartości form żelaza sprawdzona została i potwierdzona hipoteza o możliwości zastosowania wyników analizy specjacyjnej osadów w badaniach procesów depozycji osadów w tym mechanizmów i skutków katastrof naturalnych. Wobec nasilenia występowania zjawisk katastrofalnych (w ostatnim dziesięcioleciu wystąpiły dwa katastrofalne tsunami, wiele powodzi itp.) być może powiązanego z transformacjami klimatycznymi, badania takie wydają się jednym z najistotniejszych problemów poznawczych współczesnej nauki.

Odstępstwo od planów badawczych

Z zaplanowanych badań do skutku nie doszły prace w ramach Clipperton Island Project oraz badania osadów tsunami 2004 z Meksyku we współpracy z Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) Instituto Politécnico Nacional (IPN) Mexico, jednak pozwoliło to na zwiększenie zakresu badań polarnych: zorganizowano dwie ekspedycje naukowe trwające łącznie około 1,5 miesiąca, w łącznym pięcioosobowym składzie (pierwsza ekspedycja chemik analityk, geochemik, geolog; druga ekspedycja chemik analityk i geochemik, na miejscu współpraca z geomorfologami), w których pozyskano 325 próbek osadów wykonano ponad 3000 pomiarów bezpośrednio w terenie (XRF) oraz pobrano 85 próbek wód (prace poza zakresem niniejszego projektu badawczego, mające stać się docelowo elementem nowego, przygotowywanego projektu).

Prezentacja wyników badań

Publikacje przygotowane na podstawie badań w ramach niniejszego projektu należy podzielić na dwie kategorie. Pierwszą grupę prac stanowią opublikowane (opracowane i poddane walidacji) metodyki badawcze przygotowane na potrzeby badań w ramach niniejszego projektu badawczego (3 przyjęte artykuły naukowe łączny IF5=6,651, punkty MNiSW=90). Drugą grupę artykułów stanowią prace prezentujące wyniki projektu (aktualnie 1 praca wydana IF5=2,150, punkty MNiSW=30; 4 prace w recenzji, 3 prace w trakcie końcowego opracowania). Owocem badań przeprowadzonych w projekcie jest również rozprawa doktorska, która stała się podstawą nadania stopnia naukowego doktora. Badania prezentowane były na konferencjach naukowych w 7 wykładach plenarnych i na zaproszenie organizatorów oraz w 5 komunikatach naukowych.

Wpływ na dyscyplinę

Zgodnie z założeniami projektu jego rezultaty należy rozpatrywać w aspekcie rozwoju narzędzi badań geochemicznych. W zakresie geochemii poszukiwania znaczników chemicznych pochodzenia osadów stanowią nowy, rozwijający się intensywnie kierunek badań, a zastosowanie nowych narzędzi analitycznych jest istotnym przyczynkiem tego rozwoju. Na podstawie wyników zawartości form żelaza w osadach można wskazać potencjalne drogi przemieszczania się osadów w środowisku czy ich pochodzenie, informacje

niezwykle cenne przy rozpatrywaniu np. wpływu osadów na środowisko (wskazane wcześniej badania skutków i przebiegu naturalnych katastrof - tsunami, powódzie).

Istotną wartość stanowią również opublikowane przygotowane dla realizacji badań projektu metodyki analityczne, stanowiące element rozwoju narzędzi w badaniach środowiska.

Publikacje

1. M. Cichoń, P. Niedzielski, Dirt road as a form of a geomorphological and geochemical record of Late-Holocene human activity in the catchment of Lake Radacz (Central Pomerania, Poland), *Quaternary International* 370 (2015) 145-158.
DOI: 10.1016/j.quaint.2015.01.023
2. P. Niedzielski, A. Dostatni, The suppression by caesium and lanthanum of signal fluctuation in flame atomic absorption and atomic emission spectrometry *Analytical Sciences*, 30(7), 729-734 (2014).
DOI: 10.2116/analsci.30.729
3. P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP OES) in 23 elements determination in geological samples, *Talanta*, 132 (2015) 591–599.
DOI: 10.1016/j.talanta.2014.10.009
4. P. Niedzielski, L. Kozak, M., K. Jakubowski, W. Wachowiak, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP OES) as a new tool in determination of bioavailable content of calcium, magnesium, phosphorus and potassium in soil samples, *Plant Soil and Environment* zaakceptowany, Open Access

W publikacji:

1. P. Niedzielski, L. Kozak, M., K. Jakubowski, W. Wachowiak, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP OES) as a new tool in determination of bioavailable content of calcium, magnesium, phosphorus and potassium in soil samples, *Plant Soil and Environment*, zaakceptowany.
2. P. Niedzielski, L. Kozak, W. Wachowiak, Iron speciation as “cast-iron” evidence of Coriolis force effect on river geosystems, *Scientific Reports*, w recenzji.
3. L. Kozak, P. Niedzielski, The evolution of iron speciation in December 2004 tsunami deposits during four years after deposition, *Environmental Research*, w recenzji.

4. L. Kozak, P. Niedzielski, Iron fingerprint of deposits – iron speciation as a marker of deposits origin in various geosystems, Environment International, w recenzji.
5. L. Kozak, P. Niedzielski, Iron speciation as the marker of deposits origin, the studies in Ebba valey, Spitsbergen, Cryosphere, w przygotowaniu.

Komunikaty naukowe

1. W. Wachowiak, L. Kozak, P. Niedzielski, Formy żelaza jako znaczniki pochodzenia osadów, XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych zawartości pierwiastków”, Poznań 2014.
2. L. Kozak, W. Wachowiak, P. Niedzielski, Badania specjacji żelaza, IX Ogólnopolskie Sympozjum Analiza Przepływowa Kraków 2014.
3. P. Niedzielski, L. Kozak, W. Wachowiak, K. Jakubowski, A. Michałowski, M. Krueger, Wykorzystanie badań specjacji w geochemoarcheometrii, IX Ogólnopolskie Sympozjum Analiza Przepływowa Kraków 2014.
4. S. Zalicka, P. Niedzielski, L. Kozak, W. Wachowiak, Badania geochemiczne osadów z zatoki Petunia (Spitsbergen), XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych zawartości pierwiastków”, Poznań 2015.
5. A. Eldosouky, L. Kozak, P. Niedzielski, The plasma techniques in determination of rare earth's elements, XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych zawartości pierwiastków”, Poznań 2015.

Wykłady

1. P. Niedzielski, Generowanie wodorków..., wykład na zaproszenie organizatorów, Sympozjum: Nowa aparatura, stare problemy, Ślesin 2014.
2. P. Niedzielski, L. Kozak, W. Wachowiak, Wstrzykowa analiza przepływowa w tandemowym połączeniu spektrofotometrii UV-Vis i płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej w badaniach specjacji żelaza, wykład plenarny, IX Ogólnopolskie Sympozjum Analiza Przepływowa Kraków 2014.

3. P. Niedzielski, Absorpcyjna spektrometria atomowa w analizie specjacyjnej, wykład na zaproszenie organizatorów, XIX Konferencja "Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej", Warszawa 2014.
4. P. Niedzielski, Zapewnienie jakości wyników w technikach FSAAS, MIP-OES oraz ICP-OES, wykład na zaproszenie organizatorów, Symposium: Nowa aparatura, stare problemy, Ślesin 2015.
5. P. Niedzielski, Różne oblicza plazmy w optycznej spektrometrii emisyjnej, wykład na zaproszenie organizatorów, IV Szkoła Optycznej Spektrometrii Emisyjnej, Ustroń 2015.
6. P. Niedzielski, L. Kozak, Wykorzystanie techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z różnymi źródłami wzbudzenia w badaniach geochemicznych, wykład na zaproszenie organizatorów, XIX Konferencja "Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej", Łódź 2015.
7. P. Niedzielski, L. Kozak, Spektrometryczne techniki analityczne w badaniach środowiska, wykład plenarny, XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych zawartości pierwiastków”, Poznań 2016.