

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

KATEDRA MINERALOGII, PETROGRAFII I GEOCHEMII

Kraków, dn. 10.04.2017

dr hab. inż. Jakub Matusik
tel. (12) 617 5233
e-mail: jmatusik@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Artura Kuligiewicza pt.:

„The refinement of adsorbed water structure in smectites using infrared spectroscopy and thermogravimetric studies”

“Uściślenie struktury wody zaadsorbowanej w smektytach przy użyciu pomiarów spektroskopii w podczerwieni oraz termogravimetrycznych”

Formalną podstawą wykonania recenzji rozprawy jest pismo prof. dr hab. Ewy Słaby, Dyrektora Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk, z dnia 21 lutego 2017 roku (SN-0001/AK/17).

1. Forma pracy doktorskiej.

Praca doktorska wykonana została pod opieką dr hab. Arkadiusza Derkowskiego w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Rozprawa stanowi zbiór trzech artykułów, z których dwa zostały opublikowane w czasopiśmie *Clays and Clay Minerals*, a jeden z nich, w dniu zakończenia recenzji, miał status przyjętego do druku w czasopiśmie *American Mineralogist*.

1. **Kuligiewicz A.**, Derkowski A., Szczerba M., Gionis V., Chryssikos G.D. (2015) Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface, *Clays and Clay Minerals*, 61, 15-29.
2. **Kuligiewicz A.**, Derkowski A., Emmerich K., Christidis G.E., Tsiantos V., Gionis V., Chryssikos G.D. (2015) Measuring the layer charge of dioctahedral smectite by O-D vibrational spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 61, 443-456.
3. **Kuligiewicz, A.** i Derkowski, A. (2017) Tightly bound water in smectites. W druku, *American Mineralogist*, DOI: 10.2138/am-2017-5918.

Sumaryczna liczba punktów przedstawionego cyklu publikacji, wyliczona zgodnie z aktualnymi wytycznymi MNiSW to 75, natomiast sumaryczny impact factor wynosi: 4.706. Biorąc pod uwagę, iż przedmiotem recenzji jest praca doktorska wpisująca się w obszar badań podstawowych z zakresu nauk o Ziemi **wartości te są na wysokim poziomie**. Należy również podkreślić, że powyższe czasopisma należą do grupy prestiżowych periodyków w reprezentowanej przez Doktoranta tematyce, co gwarantuje opublikowanym pracom rozpoznawalność i cytowalność w przyszłości. Przedstawione prace zostały wykonane w zespole badawczym w sumie złożonym z 8 osób, w tym cenionych naukowców z ośrodków zagranicznych z Grecji i Niemiec. Doktorant jest pierwszym Autorem wszystkich prac, a oświadczony wkład procentowy związany z pracami eksperymentalnymi oraz związanymi z przygotowaniem artykułów średnio przekracza 80%. Należy podkreślić, iż zespołowy charakter badań, w obecnie funkcjonującym świecie naukowym, jest niezbędny dla zapewnienia wysokiej jakości prac naukowych i w żaden sposób nie umniejsza roli, którą spełnił Doktorant. Wręcz przeciwnie, pokazuje jego zdolność do współpracy międzynarodowej co jest jednym z istotnych punktów rozwoju naukowców i przyczynia się do rozwoju jednostek naukowych.

Przyjęta przez Doktoranta forma rozprawy doktorskiej będąca cyklem publikacji jest dopuszczalna i zgodna z art. 13 pkt. 2 ustawy z dnia 13 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

2. Ogólna tematyka i cele pracy doktorskiej.

Głównym celem zrealizowanej rozprawy doktorskiej było uzyskanie precyzyjnych informacji dotyczących struktury wody zaadsorbowanej w przestrzeni międzypakietowej minerałów smektytowych. W pracach eksperymentalnych wykorzystano przede wszystkim spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni oraz metody termograwimetryczne. **Pierwsza z prac** koncentruje się na wykorzystaniu D₂O jako cząsteczki do nasycania smektytów, co może być wykorzystane jako sposób na rozdzielenie pasm związanych z drganiami strukturalnych grup hydroksylowych oraz pasm związanych z drganiami grup hydroksylowych związanych z zaadsorbowaną wodą. **Druga z prac**, ściśle powiązana z pierwszą, zajmuje się weryfikacją hipotezy wskazującej na istnienie korelacji pomiędzy ładunkiem pakietu typu 2:1 dla minerałów smektytowych a pozycją pasma związanego z zaadsorbowanymi cząsteczkami D₂O. **W trzeciej pracy** wykorzystano metody termograwimetryczne w celu obliczenia zawartości tzw. wody silnie związanej w smektytach oraz wskazaniu jej lokalizacji w strukturze badanych minerałów. Uzyskane wyniki stanowią efekt badań podstawowych, nie mniej Autor wyraźnie podkreśla ich bardzo istotny związek z badaniami stosowanymi. Znajomość ładunku pakietu jest niezwykle istotna z punktu widzenia analizy chemicznej i mineralogicznej minerałów smektytowych i ich późniejszego wykorzystania w konkretnych aplikacjach. Stąd istnieje potrzeba rozwijania wiarygodnych, stosunkowo tanich i szybkich metod pomiaru. Ponadto, znajomość zawartości wody silnie związanej umożliwia poprawne przeprowadzenie analiz izotopowych O i H, jak również określenia porowatości całej skały i porowatości efektywnej w badaniach petrofizycznych.

3. Charakterystyka publikacji, uwagi merytoryczne i dyskusyjne.

Praca 1 - *Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface*

W pracy 1 Doktorant skonstruował komorę środowiskową na bazie wcześniej opublikowanych przez innych autorów propozycji i danych technicznych. Komora miała zapewnić kontrolę wilgotności względnej dla analizowanych próbek smektytów względem H₂O i D₂O. Pomiary spektroskopowe w zakresie podczerwieni były wykonywane w zmiennych warunkach nasycania parami z użyciem techniki ATR-FTIR (technika całkowitego wewnętrznego odbicia). Do badań wytypowano minerały

smektytowe: 6 próbek dioktaedrycznych i 1 trioktaedryczna, różniących się ładunkiem i jego lokalizacją w pakiecie. Dodatkowo każdy z minerałów zbadany został w trzech różnych formach kationowych stosując: Na^+ , Cs^+ i Ca^{2+} .

Pytanie: *Autor w pracy wskazał, iż kationy wprowadzono w postaci chlorków, a usunięcie nadmiaru odczynników przeprowadzono poprzez dializę zawieszin. W jaki sposób wyznaczono koniec procesu oczyszczania? Jakie było kryterium zakończenia dializowania? Czy próbki poddano badaniom z użyciem dyfraktometrii rentgenowskiej w celu zdiagnozowania ich homogeniczności pod kątem każdego z wprowadzanych kationów?*

Pytanie: *Jak wykazano we wcześniejszych badaniach sposób oczyszczania próbki (dializa lub wirowanie) mają ogromny wpływ na parametry teksturalne smektytów. Zaobserwowano zasadniczą zmianę przebiegu izoterm adsorpcji/desorpcji azotu co wskazuje na różny udział i kształt porów z zakresu mikro-, mezo- i makro-. W konsekwencji może to wpłynąć na kinetykę adsorpcji D_2O i dostępność przestrzeni międzypakietowej dla D_2O ? Czy Autor mógłby się odnieść do tej kwestii i zaproponować uniwersalną metodykę postępowania w celu przygotowania próbek do analizy z użyciem D_2O tak, aby analogiczne eksperymenty można było wykonać w innym laboratorium?*

Próbki zostały wykonane w postaci cienkich filmów. Po ich nasyceniu przez D_2O , Autor potwierdził pojawienie się nowego, ostrego pasma absorpcyjnego w zakresie $2695\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$. Zostało ono przypisane drganiom rozciągającym grup O-D cząsteczek D_2O słabo związanych z powierzchnią warstwy tetraedrycznej (krzemotlenowej). Takie przypisanie pasma zostało potwierdzone w innej pracy Doktoranta z zastosowaniem modelowania molekularnego, której współautorem jest specjalista w tym zakresie - dr Marek Szczerba. Zauważono również, iż pozycja pasma i jego absorbancja są praktycznie niezmiennie w zakresie wilgotności 60-80% oraz w bardzo małym stopniu są uzależnione od rodzaju obecnego kationu międzypakietowego. Co najistotniejsze pozycja tego pasma wykazuje przesunięcie w kierunku niższych częstości wraz ze wzrostem ładunku pakietu typu 2:1.

Pytanie: *Czy absorbancja obserwowanego, nowego pasma jest uzależniona od sposobu nawarstwiania się pakietów pęczniących i kierunku padania wiązki promieniowania? Opisywane zjawisko zostało zidentyfikowane np. dla pasm związanych z drganiami grup OH minerałów z podgrupy kaolinitu? Czy może mieć to wpływ na pomiar ładunku proponowaną metodą?*

Zastosowana metoda nasycania parami D₂O nie jest nowatorska i jest powszechnie stosowana w połączeniu z metodami spektroskopowymi np. FTIR i NMR w badaniach strukturalnych, czy dotyczących mechanizmów reakcji adsorpcji i katalitycznych. Ponadto, na co sam Autor rozprawy wskazuje, pasmo to zostało już zidentyfikowane i analogicznie przypisane w latach 70-tych i 80-tych przez innych badaczy. Natomiast celem Doktoranta była weryfikacja stosowania par D₂O jako narzędzia do rozdziału pasm związanych z grupami OH strukturalnymi (OH_s) i grupami OH w cząsteczkach wody (OH_w). Autor podkreśla tutaj zastosowanie techniki ATR-FTIR, która nie była dostępna powszechnie w latach publikacji wcześniejszych prac podejmujących ten temat, a która umożliwia uzyskiwanie wyników z dużą szybkością i powtarzalnością oraz przede wszystkim z dużą rozdzielczością spektralną. Przeprowadzone badania weryfikacyjne były konieczne i zostały bardzo skrupulatnie zaplanowane i wykonane. Jednak zdaniem recenzenta nie jest do końca przekonujące argumentowanie tego faktu niskiej jakości aparaturą pomiarową stosowaną we wcześniejszych latach.

Pytanie: *Czy według Autora czułość metody i zakres ładunku jaki mierzy proponowana metoda jest wystarczający w badaniach smektytów i minerałów zawierających pakiety pęczniące? Jaka jest czułość metody obserwowana przez Autora?*

Pytanie: *Autor wskazuje jako zaletę metody m.in. małą ilość próbki potrzebnej do analizy. Czy Autor sam wybrałby metodę bazując na adsorpcji D₂O do oznaczania ładunku w swoim laboratorium? W przypadku próby wdrożenia metodyki przez inne laboratorium jakich problemów należy się spodziewać? Czy na wynik może mieć wpływ typ spektrometru, przepływ gazu i jego czystość, operacje związane z obróbką komputerową widma: sposób odczytu pasma, wygładzanie widma absorpcyjnego, wyliczanie drugiej pochodnej, czy sposób prowadzenia wymiany jonowej i oczyszczania próbki?*

W toku eksperymentów Autor wykazał również, iż pasmo w pozycji ~3625 cm⁻¹ związane jest wyłącznie ze strukturalnymi grupami hydroksylowymi OH_s. Wskazuje na to brak zmian pozycji tego pasma przy zmianach wilgotności. Było to przedmiotem wielu dyskusji w literaturze. Niektórzy z autorów np. Jana Madejová przyjmowała różne stanowiska w tej kwestii, wskazując na powiązanie pasma z grupami OH_s i OH_w.

Warto podkreślić, iż w pracy Autor odrzucił możliwość deuteracji samych grup OH_s podczas nasycania D₂O w zastosowanych warunkach eksperymentalnych i przedstawił na to solidne dowody spektroskopowe. Po wprowadzeniu D₂O nie ulega zmianie

absorbancja pasm związanych z drganiami zginającymi OH_s . Pozwoliło to odrzucić taką hipotezę, która proponowana była w innych cytowanych przez Doktoranta pracach.

Doktorant podkreśla, iż lokalizacja ładunku nie ma wpływu na reakcję z D_2O i tym samym na pozycję pasma O-D. Nie ustalono jednak proporcji pomiędzy ładunkiem związanym z warstwą tetraedryczną i oktaedryczną. Zmierzony został całkowity ładunek poprzez nasycanie jonami Na^+ i oznaczanie sodu po odpowiednim rozтворzeniu próbki w mieszaninie kwasów.

Pytanie: *Jak należałoby wg. Doktoranta zdefiniować ładunek minerału biorąc pod uwagę powyższe obserwacje? Czy jest to ładunek punktowy, czy raczej stanowi pewne pole lub objętość związaną z różnicami w gęstości elektronowej w strukturze minerału?*

Wyniki pokazały, że dla smektytów zawierających kationy Cs^+ nie obserwuje się zadowalającej korelacji pomiędzy pasmem O-D a ładunkiem pakietu. Autor tłumaczy to niskim stopniem hydratacji jonów Cs^+ co w konsekwencji wymusza ich adsorpcję do powierzchni pakietu i zaburza strukturę wody ciężkiej słabo zaadsorbowanej, która jest kluczowym elementem służącym do pomiaru ładunku.

W badaniach Doktorant posłużył się również cząsteczką sondą typu HDO wskazując na wady i zalety takiej mieszaniny izotopów. Do otrzymania tego izotopu stosowano odpowiednią mieszankę H_2O i D_2O .

Pytanie: *Czy według Doktoranta możliwe jest, aby woda silnie związana wpływała na skład izotopowy cząsteczki sondy w trakcie jej adsorpcji w przestrzeni międzypakietowej?*

W pracy 1 Autor słusznie zauważył potencjalną możliwość wykorzystania spektroskopii absorbcyjnej w bliskiej podczerwieni (NIR) i generowanych przez metodę pasm kombinacyjnych, jako narzędzia do diagnostyki natury wody zaadsorbowanej.

Praca 2 - Measuring the layer charge of dioctahedral smectite by O-D vibrational spectroscopy

W pracy 2 Autor wykorzystał zarejestrowaną pozycję pasma O-D po nasyceniu próbek D_2O w celu wyliczenia ładunku pakietu dla 29 próbek smektytów dioctaedrycznych i 14 próbek smektytów o zredukowanym ładunku (tzw. reduced-charge smectites). Próbki reprezentowały cały zakres ładunku przypadający na komórkę elementarną obserwowany dla minerałów smektytowych w przedziale 0.2-0.6 oraz różne formy kationowe Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . **Najistotniejszym i innowacyjnym**

osiągnięciem pracy było potwierdzenie hipotezy o wysokiej korelacji pomiędzy zaproponowaną metodą pomiaru ładunku a metodami powszechnie stosowanymi tj. strukturalną oraz alkiloamoniową. Dwie ostatnie metody bazują kolejno na ustalaniu składu chemicznego próbki i wyliczeniach wzoru krystalochemicznego oraz badaniach z użyciem dyfraktometrii rentgenowskiej po uprzedniej inerkalacji czwartorzędowymi solami amoniowymi.

Należy podkreślić, iż zaproponowana, nowa metoda może być stosowana wyłącznie do pomiaru ładunku pakietów pęczniących, co czyni ją metodą selektywną. Z drugiej strony nie pozwala ona na pomiar ładunku minerałów, które nie mają zdolności adsorpcji cząsteczek wody. Wydaje się jednak, że nie jest to wada metody z uwagi na istotne znaczenie pęczniących minerałów smektytowych w różnych aplikacjach przemysłowych i ich wykorzystaniu do badania genezy utworów geologicznych.

Autor podaje współczynniki równań matematycznych, które najlepiej opisują przebieg punktów eksperymentalnych w układzie zmiennych ładunek/pozycja pasma O-D. Wyliczenie ładunku sprowadza się tym samym do zastosowania odpowiedniego równania. Analogiczną metodyką pomiaru stosuje się przykładowo w celu ilościowego oznaczenia kwasowych centrów aktywnych typu Brønsteda dla m.in. minerałów ilastych i zeolitów. Znane są prace, w których autorzy analogicznych badań stosują do wyliczeń wcześniej proponowane i opublikowane równania funkcji matematycznych.

Pytanie: *Czy laboratorium wykonujące pomiar proponowaną przez Autora metodą powinno wykonać kalibrację i wyznaczyć współczynniki równania w swoich warunkach pomiarowych?*

We wstępie pracy 2 Autor przeprowadza dyskusję odnośnie mechanizmów generowania ładunku. Pojawiają się tutaj pojęcia takie jak: ładunek całkowity (total charge), ładunek związany z podstawieniami izomorficznymi zlokalizowany w przestrzeni międzypakietowej (interlayer charge, basal charge), czy ładunek zmienny zlokalizowany na krawędziach ziaren (edge charge). Jak wiadomo ładunek zmienny jest efektem reakcji protonacji/deprotonacji zachodzących na krawędziach ziaren w środowisku rozpuszczalnika o charakterze protolitycznym, najczęściej wody. Dlatego też o ładunku zmiennym można mówić wyłącznie odnosząc się do zawiesin minerału w rozpuszczalnikach.



Pytanie: *Jak Autor skomentowałby możliwość generowania ładunku zmiennego na krawędziach ziaren podczas nasycania próbki smektytu przez D₂O? Czy istnieje taka możliwość i czy może mieć to wpływ na wielkość mierzonego ładunku?*

Autor w pracy 2 jak również 1 słusznie koncentruje się na analizie pasm związanych z drganiami O-D i jak sam zaznacza nie komentuje zmian jakie następują w szkielecie glinowo-krzemowym na skutek absorpcji D₂O ponieważ nie jest to przedmiotem badań. Jednak wiele prac pokazuje, iż analiza pasm związanych z drganiami szkieletu glinowo-krzemowego jest niezwykle przydatna do oceny efektywności i mechanizmu interkalacji minerałów i faz syntetycznych o budowie warstwowej np. cząsteczkami organicznymi.

Pytanie: *Prosiłbym, aby Doktorant skomentował na bazie własnych obserwacji i danych literaturowych jakie zmiany strukturalne wywołuje adsorbcja D₂O? Czy przykładowo zmienia się lokalne otoczenie krzemu poprzez strukturalną deformację tetraedrów na skutek oddziaływania?*

Praca 3 - *Tightly bound water in smectites*

W czasie wykonywania recenzji praca 3 była zaakceptowana przez czasopismo *American Mineralogist* i miała status „w druku”. Zapewne zamieszczony tekst nie został jeszcze poddany ostatecznej korekcie edytorskiej z uwagi na pewną, niewielką jednak ilość błędów językowych, literówek i powtórzeń wyrazów.

W pracy 3 Autor wykorzystał metodę analizy termicznej w celu ustalenia zawartości i natury wody silnie związanej dla próbek smektytów, które poddane zostały różnym procedurom suszenia. Do badań wytypowano 4 naturalne smektyty dioktaedryczne oraz 1 syntetyczny trioktaedryczny saponit. Wszystkie próbki zawierały każdy z kationów międzypakietowych Na⁺, Cs⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺. Proces utraty wody porównano również z dwoma referencyjnymi próbkami syntetycznych zeolitów, które uznano za fazy krystaliczne zawierające analogicznie jak smektyty zhydratyzowane kationy wymienne lecz pozbawione strukturalnych grup hydroksylowych.

Imponująca jest liczba i złożoność wykonanych eksperymentów, które jednoznacznie wskazały, iż zawartość wody silnie związanej jest przede wszystkim uzależniona od entalpii hydratacji kationu międzypakietowego. Nie zaobserwowano natomiast wpływu struktury pakietu 2:1 na zawartość wody silnie związanej z pewnymi wyjątkami dostrzeżonymi dla smektytów o wysokim ładunku, gdzie uwidocznił się efekt Hoffmana-Klemena. Kluczową rolę rodzaju kationów międzypakietowych w procesie

dehydratacji i usuwania wody silnie związanej potwierdza bardzo duże podobieństwo tego procesu zaobserwowane dla równoległe badanych zeolitów.

Na uwagę zasługują również wyliczenia prezentujące wartości energii aktywacji, które potwierdzają wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazujące, iż nie istnieje ostra granica pomiędzy procesem dehydratacji a dehydroksylacji. W pewnym zakresie temperatur procesy te mogą zachodzić równoległe. Wykonane eksperymenty pozwoliły Autorowi na ustalenie optymalnej procedury suszenia smektytów w celu zminimalizowania zawartości wody silnie związanej. Procedura proponuje suszenie próbki w temperaturze 200°C po uprzednim przeprowadzeniu wymiany jonowej na kationy o niskiej entalpii hydratacji, najlepiej Cs⁺. Sposób suszenia jest niezwykle istotny w celu przygotowania próbek zawierających pakiety pęczniejące (smektyty, minerały mieszanopaketowe smektyt/illit) do analiz izotopowych. Nieodpowiednie wysuszenie próbek prowadzić może do wygenerowania znaczących różnic w zawartości izotopów np. tlenu. Usunięcie wody silnie związanej jest również kluczowe w oznaczeniach wspomnianej przez Autora porowatości skał.

Pytanie: *W badaniach użyto klasycznej metody termograwimetrycznej. Czy Autor planował lub planuje wykorzystanie metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w swoich badaniach? Metoda ta również bazuje na obserwacji zachowań próbki podczas ogrzewania, natomiast mierzy ona również bezpośrednio zmiany energii towarzyszące przemianom fizykochemicznym, w tym dehydratacji?*

4. Ocena ogólna pracy doktorskiej.

Przedstawiona rozprawa prezentująca z pozoru pewien niewielki obszar badań jest niezwykle istotna nie tylko z punktu poznawczego, ale również z praktycznego punktu widzenia, o czym jako recenzent wspominam powyżej. W mojej opinii kompletną pracę doktorską stanowią już dwa pierwsze artykuły z przedstawionego cyklu, które wykazują dużą spójność i powiązanie w zakresie przeprowadzonych badań z użyciem spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Cykl dwóch prac podkreślający opracowanie nowej metody pomiaru ładunku pakietu minerałów pęczniejących jak najbardziej spełniałby wymogi innowacyjnej pracy doktorskiej. Nieco inny charakter naukowy trzeciej pracy, gdzie pojawia się metoda termiczna zaburza według recenzenta spójność całego cyklu. Nie mniej artykuł został do niego wprowadzony, co może być przedmiotem dyskusji. Tym bardziej, że w ostatnim czasie pojawiła się kolejna praca

Doktoranta w prestiżowym czasopiśmie *Applied Clay Science* prezentująca wyniki związane z dehydroksylacją i rehydroksylacją m.in. minerałów smektytowych, gdzie kluczową rolę odgrywają pomiary termogravimetryczne.

Należy podkreślić, iż przedstawiony cykl 3 artykułów był recenzowany zapewne w sumie przez co najmniej 6 recenzentów, których konstruktywne uwagi pozytywnie wpłynęły na wysoką jakość badań i przejrzysty sposób ich prezentacji. Jako recenzent zapoznałem się również ze streszczeniem, które przedstawił Doktorant. Stwierdzam, iż odzwierciedla ono wyniki zamieszczone w artykułach i podkreśla najważniejsze wnioski. Niefortunnym błędem merytorycznym było zastosowanie pojęcia sole „alkilamonowe” podczas opisu znanej metody pomiaru ładunku. Poprawna nazwa stosowanych związków to czwartorzędowe sole „amonowe”. Ta drobna wpadka nie obniża jednak ogólnej oceny pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

5. Ocena końcowa pracy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Artura Kuligiewicza pt.: **„Uściślenie struktury wody zaadsorbowanej w smektytach przy użyciu pomiarów spektroskopii w podczerwieni oraz termogravimetrycznych”** spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w ustawie z dnia 13 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wobec powyższego, wnioskuję o dopuszczenie mgr Artura Kuligiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jakub Matysiak



WGGiOŚ