

Prof. dr hab. inż. Paweł Nowak

Kraków, 2021-02-28

emerytowany profesor

Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni

im. Jerzego Habera PAN w Krakowie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej, zatytułowanej „**Ługowanie siarczkowych koncentratów miedzi w warunkach hydrotermalnych**”, przygotowanej przez panią magister inżynier Sabinę A. Matuską na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem promotora, profesora dr hab. Leszka Rycerza.

Uwagi ogólne

Recenzowana praca to zwarty tekst liczący 163 strony. Praca ilustrowana jest 133 rysunkami, dane liczbowe zamieszczone są w 31 tabelach, a spis cytowanej literatury obejmuje 100 pozycji. Na wstępie autorka umieściła wykaz stosowanych symboli i skrótów, co ułatwia czytanie tekstu – na końcu pracy, oprócz spisu literatury znajdują się spis tabel i spis rysunków. Brakuje natomiast pożądanego w pracach doktorskich streszczenia (po polsku i po angielsku).

Przedmiotem pracy była ocena przydatności metody ługowania ciśnieniowego w natlenionych roztworach kwasu siarkowego(VI) i podwyższonej temperaturze do przerobu koncentratów z procesu flotacji siarczkowych rud miedzi, produkowanych w Zakładzie Wzbogacania Rud w Lubinie (ZWR Lubin, KGHM Polska Miedź S.A.).

Specyficzny skład rudy z rejonu Lubina powoduje, że materiał ten wzbogaca się znacznie słabiej niż rudy przerabiane w pozostałych zakładach wzbogacania rud KGHM (Polkowice, Rudna), a zawartość miedzi w koncentracie końcowym osiąga zaledwie ~13% (dane pochodzą z okresu, kiedy był pobierany materiał do badań). Tak ubogie koncentraty nie nadają się do przerobu hutniczego metodą zawieszinową i trzeba dodawać do nich importowany koncentrat o wysokiej jakości lub miedź blister. Specyfiką materiału przerabianego w Lubinie jest występowanie miedzi przede wszystkim w minerałach zawierających, obok miedzi, żelazo (bornit, chalkopiryt), podczas gdy w innych ZWR występują przede wszystkim minerały z układu miedź – siarka (chalkozyn, dygenit). Znaczna zawartość żelaza ma istotny

wpływ na przebieg procesu wzbogacania, gdyż jony żelaza(III), które powstają w wyniku utleniającego roztwarzania minerałów zawierających żelazo są silnym utleniaczem oraz czynnikiem ługującym. Niekorzystny wpływ na wyniki flotacji wywiera również duża zawartość w rudzie minerałów ilastych oraz materiału organicznego. Minerale ilaste ulegają w procesie flotacji zdyspergowaniu tworząc hydrofilne powłoki na ziarnach minerałów miedzi, co pogarsza ich flotowalność. Z kolei hydrofobowy materiał organiczny wynoszony jest w procesie flotacji do piany wraz z cennymi minerałami i trafia do koncentratu, co nie tylko obniża zawartość miedzi w koncentracie ale sprawia poważne kłopoty w procesie pirometalurgicznym.

Narzucającą się technologią przerobu takiego koncentratu jest hydrometalurgia. Metody hydrometalurgiczne lepiej nadają się do przerobu ubogich rud i koncentratów. Taką właśnie drogę podjęła autorka recenzowanej pracy. Dodatkowym argumentem za poszukiwaniem metody przeróbki koncentratu z ZWR Lubin wśród metod hydrometalurgicznych jest duża zawartość metali towarzyszących zarówno pożądanym (cynk, kobalt, molibden, nikiel, wanad, srebro czy złoto) jak i niepożądanych (rtęć, arsen, bizmut, ołów). Znaczna część z metali pożądanym jest tracona w procesie hutniczym, z kolei obecność niepożądanych metali sprawia w procesie hutniczym kłopoty.

Spośród licznych metod hydrometalurgicznego przerobu rud i koncentratów autorka wybrała metodę ługowania natlenionymi roztworami kwasu siarkowego pod zwiększonym ciśnieniem. Wybór ten wydaje się być optymalny. Co prawda ługowanie w roztworach chlorkowych przebiega znacznie bardziej intensywnie, ale roztwory chlorkowe są bardziej agresywne i powodują problemy z korozją aparatury a poza tym z roztworów chlorkowych nie da się wydzielać miedzi na drodze elektrolizy, co komplikuje proces. Dobrym rozwiązaniem byłoby również ługowanie natlenionymi roztworami kwasu siarkowego pod ciśnieniem atmosferycznym, ale badania takie były już przedmiotem doktoratu wykonanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Badania prowadzone były na materiale pobranym wprost z produkcji, była to zawiesina o zawartości fazy stałej 51,5%, pobrana z ciągu technologicznego tuż przed skierowaniem jej do odwadniania. Materiał pobrano w 2013 roku. Fakt ten obniża wartość pracy z punktu widzenia możliwości jej wykorzystania w praktyce, gdyż właściwości koncentratów otrzymywanych w zakładach wzbogacania rud LGOM zmieniają się z czasem, w miarę jak ze względu na wyczerpywanie się zasobów rud miedzionośnych sięga się po coraz mniej wartościowe surowce.

Praca napisana jest starannie i poprawnym językiem, aczkolwiek autorka nie ustrzegła się pewnych błędów. Liczba tych błędów nie przekracza tego co spotyka się zwykle w pracach doktorskich. Do wiadomości autorki umieściłem je na końcu jako uzupełnienie.

Uwagi szczegółowe

Praca rozpoczyna się rozdziałem zatytułowanym „Wprowadzenie”, w którym autorka przedstawia krótki rys historyczny rozwoju metod otrzymywania miedzi z rud ze szczególnym uwzględnieniem metod hydrometalurgicznych. Jak słusznie stwierdza autorka hydrometalurgia budziła wielkie nadzieje w latach 70-tych XX wieku. Sam byłem świadkiem, jak w trakcie odbywającego się w 1979 roku w Warszawie XIII Międzynarodowego Kongresu Przeróbki Kopalni wybitny specjalista w dziedzinie hydrometalurgii, Fathi Habashi kreślił świetlane perspektywy przed metodami hydrometalurgicznymi. Hydrometalurgia znalazła swoje miejsce w przeróbce kopalni, ale zakres stosowania metod hydrometalurgicznych jest znacznie mniejszy niż kiedyś przewidywano. Dobrze, że autorka ma świadomość tych ograniczeń.

Tę część pracy pozwolę sobie uzupełnić mało znaną a nie podana przez autorkę informacją, iż w okresie późnego średniowiecza w okolicach Krakowa (na terenie wsi Mogiła) istniała jedna z największych w Europie hut miedzi. Huta ta nie przerabiała oczywiście rudy ze śląskich złóż, gdyż te odkryte zostały dopiero w połowie XX wieku, lecz siarczkowe rudy miedzi z okolic Tatr oraz rudy importowane z ówczesnych Górnych Węgier (obecnie Słowacja).

Po wprowadzeniu następuje część literaturowa. Literatura naukowa i naukowo-techniczna na temat hydrometalurgii siarczków jest niezwykle bogata. Autorka stanęła więc przed bardzo trudnym zadaniem dokonania wyboru prac do zacytowania, z którym to zadaniem poradziła sobie, moim zdaniem, dobrze. W części literaturowej autorka skupiła się na omówieniu złóż rud miedzi, zarówno w skali całego świata, jak i złóż polskich oraz na metodach hydrometalurgicznych stosowanych w przeróbce tych rud, ze szczególnym uwzględnieniem metod ciśnieniowych. Ja wynika z dokonanego przez autorkę przeglądu literatury metody ciśnieniowe stosowane były w przypadku rud miedzi stosunkowo rzadko, co dodatkowo uzasadnia podjęcie badań w tym właśnie kierunku.

Przy czytaniu tej części pracy nasunęły mi się następujące uwagi. Badania nad ługowaniem siarczków miedzi mają na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej długą historię. Zapoczątkowane zostały już pod koniec lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku przez Niemca i Mulakową i kontynuowane przez całe grono pracowników naukowych tegoż wydziału z różnym natężeniem aż do czasów współczesnych. Prowadzono również bardzo szeroko zakrojone badania, których celem było

opracowanie hydrometalurgicznej technologii przerobu mineralnych surowców miedzi pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Autorka powinna była poświęcić więcej miejsca omówieniu prac wykonanych na Politechnice, co pozwoliło by umiejscowić jej badania na tle prac wykonanych przez innych pracowników macierzystej uczelni i uwypuklić jej wkład. Moje zdziwienie wzbudził brak w spisie cytowanej literatury dwóch publikacji, których współautorką jest autorka niniejszej dysertacji, jednej pracy opublikowanej w prestiżowym czasopiśmie „Hydrometallurgy” o wysokim IF, drugiej opublikowanej w polskim, ale notowanym na liście JCR czasopiśmie „Physicochemical Problems of Mineral Processing”. W pierwszej z tych prac autorzy opisali zjawisko kowelinizacji zachodzące w trakcie ługowania utleniającego minerałów siarczkowych miedzi. Zachodzeniem tego właśnie zjawiska tłumaczyła autorka zaobserwowane w swoich badaniach zależności. W drugiej ze wspomnianych publikacji, jak się wydaje, autorka zamieściła część wyników, które stały się podstawą jej dysertacji.

Część doświadczalna rozpoczyna się charakterystyką badanego materiału. Jak już wspomniałem, koncentrat pochodził z ciągu technologicznego flotacji, w której używano typowych odczynników flotacyjnych: ksantogenianu etylowego i butylowego sodu, dietyloditiofosforanu sodu oraz spieniaczy z rodziny alkilo-poliglikoloetylenowych. Autorka podała odmiany litologiczne rud wchodzących w skład nadawy, skład chemiczny i mineralogiczny nadawy i koncentratu, porównała koncentrat z koncentratem pochodzącym z ZWR Polkowice. Podała w postaci tabeli charakterystykę odczynników chemicznych użytych w badaniach, omówiła metody badawcze stosowane w pomiarach: uziarnienia koncentratu, analizie mineralogicznej i analizie chemicznej oraz w procesie kontrolowanego rozkładu węglanów. W procesie kontrolowanego rozkładu węglanów wyznaczyła ilość kwasu, która niezbędna jest do rozkładu występujących w koncentracie węglanów. Następnie przeszła do opisu procesu ługowania ciśnieniowego. Badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych, w reaktorze tytanowym o objętości 1 dm³, umożliwiającym pracę w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, oraz mieszanie. W tym miejscu chciałbym się odnieść do sposobu w jaki autorka charakteryzowała intensywność mieszania. Otóż we wszystkich miejscach pracy autorka podaje jedynie obroty mieszadła. Nie jest to wystarczające dla scharakteryzowania intensywności transportu masy w układzie. To samo mieszadło w reaktorze o innym kształcie lub mieszadło o innym kształcie w tym samym reaktorze może dać zupełnie inne wyniki jeśli chodzi o szybkość transportu masy. Zdaję sobie sprawę, że tak postępuje większość autorów, niemniej autorka powinna mieć świadomość, że gdyby ktoś chciał powtórzyć jej wyniki, mógłby to zrobić jedynie wtedy, gdyby użył takiego samego reaktora i takiego samego mieszadła.

Po wprowadzeniu kwasu siarkowego do zawiesiny koncentratu następowała burzliwa reakcja kwasu z węglanami, po jej zakończeniu zlewkę z mieszaniną reakcyjną wprowadzano do reaktora i podgrzewano do zadanej temperatury. Był to, moim zdaniem, słaby punkt przyjętej procedury, gdyż w okresie czasu pomiędzy wprowadzeniem kwasu do zawiesiny a osiągnięciem zadanej temperatury układ reakcyjny nie był dostatecznie kontrolowany. Aby zwiększyć stężenie cennych, innych niż miedź, składników koncentratu, autorka zaproponowała zastosowanie zawrotów. Z roztworu po ługowaniu a przed ponownym użycie usuwała miedź elektrolitycznie. Na zakończenie części doświadczalnej autorka podała opis stosowanych metod analitycznych.

Prezentację wyników badań rozpoczęła autorka od analizy mineralogicznej koncentratu. Główne minerały siarczkowe jakie występowały w koncentracie to bornit, chalkopiryt, chalkozyn, dygenit, tennantyt oraz piryt i markasyt. Jako minerały poboczne występowały: kowelin, galena i sfaleryt. Jako minerały akcesoryczne w koncentracie występowały: miedź rodzima, srebro rodzime, stromeyeryt, kobaltyn, gersdorffit, rammelsbergit, oraz saffloryt. Ziarna kruszców wykazywały silne rozproszenie a ich rozmiar wahał się od 2 do 50 μm . Minerały tworzyły zarówno jednorodne ziarna jak i zrosty. Jak widać był to materiał niezwykle trudny do przeróbki.

W następnym paragrafie autorka opisała wyniki ługowania badanego koncentratu przy różnych wartościach parametrów prowadzenie procesu: temperatury, mieszania, początkowego stężenia kwasu siarkowego, parcjalnego ciśnienia tlenu oraz obecności jonów Fe^{3+} . Przy doborze warunków prowadzenia procesu autorka wykorzystwała wyniki badań prowadzonych wcześniej w macierzystej uczelni. Nic więc dziwnego, że od razu wstrzeliła się w optymalne zakresy parametrów. Autorka badała uzysk miedzi, żelaza, kobaltu, cynku i niklu, wyniki prezentował w formie wykresów uzysku od czasu ługowania, przy czym podstawą oceny efektywności procesu był uzysk miedzi. Wykresy te miały w większości przypadków kształt sigmoidalny, w pierwszym okresie ługowania stężenie ługowanego czynnika pozostawało bardzo niskie, po pewnym okresie czasu proces zaczynał biec ze stałą prędkością, w końcu szybkość ługowania spadała do zera i stężenie czynnika ługowanego osiągało stałą wartość. Kobalt, który występował w postaci wtrąceń w minerałach miedzi ulegał ługowaniu dopiero po wyługowaniu pewnej ilości miedzi. Cynk z kolei ługował się dobrze, praktycznie rzecz biorąc bez względu na warunki, odwrotnie niż nikiel który bez względu na warunki ługował się źle.

Należy od razu powiedzieć, że wnioski z badań nie są w pełni zgodne z intuicyjnymi przewidywaniami. I tak, pomimo tego że wzrost temperatury przyspiesza przebieg reakcji chemicznych, najwyższy uzysk miedzi w najkrótszym czasie uzyskiwała autorka w temperaturze 140 °C. Zarówno w

niższej temperaturze (100 °C), jak i w temperaturach wyższych (160, 180, 200 °C) wyniki były znacznie gorsze, przy czym najgorsze wyniki uzyskiwała autorka dla temperatury 200 °C. W bardzo złożony sposób zachowywało się żelazo, które z jednej strony wpływało na ługowanie innych metali (przede wszystkim miedzi), z drugiej strony ulegało wytrącaniu z roztworu, między innymi w postaci jarosytu srebrowego i ołowiowego. Wytrącanie się jarosytów o różnym składzie jest zjawiskiem często występującym w przyrodzie (na przykład w kwaśnych wyciekach kopalnianych a nawet w wodach naturalnych bogatych w żelazo) i wykorzystywanym w hydrometalurgii do usuwania niepożądanego żelaza z roztworów (na przykład w hydrometalurgii cynku).

Zgodnie z oczekiwaniami zwiększenie intensywności mieszania przyspieszało ługowanie i zwiększało uzysk miedzi natomiast wzrost stężenia początkowego kwasu siarkowego powyżej 100 g/dm³ nie powodował polepszenia uzysku. Z kolei spadek stężenia poniżej 90 g/dm³ powodował pogorszenie. Zwiększenie ciśnienia parcjalnego tlenu powodowało wzrost uzysku miedzi i skrócenie czasu po jakim rozpoczynało się efektywne ługowanie, jednakże zwiększenie ciśnienia parcjalnego tlenu ponad 1 MPa powodowało inne, niekorzystne zjawiska (między innymi niekontrolowany wzrost ciśnienia całkowitego), w związku z czym autorka uznała ciśnienie 1 MPa za optymalne. Autorka przypisuje ten wzrost ciśnienia rozkładowi jakiejś niesprecyzowanej substancji. Dlaczego wzrost ciśnienia tlenu miałby powodować rozkład jakiejś substancji? A może następowało utlenienie substancji organicznych obecnych w koncentracie z wytworzeniem ditlenku węgla? Przy stałym parcjalnym ciśnieniu tlenu prowadziłyby to do zwiększenia ilości gazów w reaktorze.

Żelazo na +3 stopniu utlenienia jest doskonałym czynnikiem ługującym. Można by więc oczekiwać, że dodatek soli żelaza(III) do koncentratu przyspieszy jego ługowanie. Wbrew oczekiwaniom autorka zaobserwowała efekt przeciwny. Dodatek ten, w ilości 15 g/dm³ pogorszył wyniki ługowania miedzi, a dodatek 30 g/dm³ pogorszył je dramatycznie.

Autorka podjęła jeszcze próby ulepszenia wyników ługowania ciśnieniowego koncentratu poprzez obróbkę wstępną. Polegała ona na (i) domieleniu koncentratu lub (ii) na usunięciu z koncentratu minerałów węglanowych poprzez działanie kwasem siarkowym, domielenie i flotację odgipsowującą. Jest powszechnie przyjęte, że zmniejszenie wielkości ziaren minerału ułatwia (przyspiesza) jego ługowanie, a flotacja odgipsowująca powinna usunąć z układu gips, który może blokować powierzchnię ziaren, utrudniając ługowanie. Niestety, obie metody ulepszenia procesu ługowania zastosowane przez autorkę zawiodły. W każdym przypadku najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu koncentratu surowego. Pogorszenie podatności na ługowanie w wyniku domielenia przypisuje autorka rozpadowi zrostów

międzymineralnych. W kontakcie z roztworem ługującym zrosty takie mogą tworzyć ogniwa lokalne, które przyspieszają ługowanie. Domielenie miałoby ten efekt wyeliminować. Wytłumaczenie to wydaje się być sensowne.

Niezgodne z intuicją wyniki badań wpływu parametrów ługowania na jego wyniki oraz niepowodzenie prób polepszenia wyników ługowania przez domielenie lub domielenie i flotację odgipsowującą przypisała autorka przemianom zachodzącym w koncentracie, takim jak pokrywanie powierzchni substancjami strąconymi z roztworu czy bardzo drobnymi ziarnami skały płonnej, ale przede wszystkim zachodzeniem zjawiska kowelinizacji minerałów siarczkowych miedzi. Zjawisko kowelinizacji polega na przekształceniu minerału wyjściowego, powodowanego podwyższeniem temperatury lub utlenieniem, w kowelin, który blokuje powierzchnię ziarna minerału i utrudnia dalszą reakcję. W tym momencie muszę zaprotestować przeciwko pewnemu stwierdzeniu autorki (str. 133, linia 7 od dołu i dalsze): „Było to zjawisko nietypowe, ponieważ wśród obecnych w koncentracie siarczków miedzi, kowelin jest najłatwiej ługującym się minerałem”. Jest dokładnie odwrotnie. Z literatury poświęconej ługowaniu chalkozynu oraz innych siarczków miedzi wiadomo, że spośród siarczków miedzi nie zawierających w swoim składzie innych metali oprócz miedzi kowelin ługuje się najwolniej. W przebiegu ługowania siarczków miedzi o składzie zbliżonym do chalkozynu zawsze dochodzi się do etapu, gdy z siarczku wyługowane zostaje ~50% miedzi i proces ulega praktycznie rzecz biorąc zahamowaniu. Powstaje zbliżony do kowelinu produkt, w anglojęzycznej literaturze nazywany „blue remaining covellite”, który jest, podobnie jak naturalny kowelin, tak oporny na dalsze ługowanie, iż w niektórych pracach proponowano prowadzenie procesu ługowania chalkozynu do osiągnięcia składu zbliżonego do CuS i dalszą przeróbkę metodami pirometalurgicznymi. Autorka ma rację pisząc, że kowelin jest minerałem o małej stabilności termicznej. W wyższych temperaturach minerał ten rozkłada się do siarczków miedzi o wyższej zawartości miedzi i wolnej siarki. Oczywiście wydzielająca się na powierzchni siarka będzie tę powierzchnię blokować, ale takie przemiany mogłyby zachodzić jedynie w wyższych temperaturach. W istocie autorka zauważyła inne zachowanie się koncentratu w najwyższej stosowanej temperaturze (180 °C). Tak więc założenie, że pogorszenie podatności koncentratu na ługowanie utleniające jest, co najmniej częściowo, wynikiem tworzenia się na powierzchni ziaren minerałów miedziowych warstewki kowelinu jest, moim zdaniem, całkowicie uzasadnione. Tworzenie się takiej warstewki bardzo ładnie pokazała autorka w rozdziale „Przemiany siarczków miedzi – kowelinizacja”. W rozdziale tym autorka dyskutuje również tworzenie się na powierzchni minerałów miedzi siarki elementarnej, jej przemiany i wpływ (niewątpliwie, co wynika zarówno z literatury jak i z doświadczeń autorki) na ługowanie oraz inne zagadnienia związane z przemianami mineralogicznymi siarczków. Jest

to, moim zdaniem, najciekawsza i najwartościowsza część dysertacji, przeczytałem ją z ogromnym zaciekawieniem. Zgadzam się całkowicie ze stwierdzeniem, które zawarła autorka w podsumowaniu, że „Przemiana siarczków jest kluczowym zjawiskiem, które należy uwzględnić podczas opracowywania ciśnieniowej metody ługowania koncentratu ZWR Lubin, aby uzyskać zadowalające rezultaty i utrzymać krótki czas ługowania”.

We wszystkich doświadczeniach stężenie pozostałych (oprócz miedzi i żelaza) metali w roztworze ługującym było niskie, co czyniłoby ich wydobycie nieopłacalnym. W związku z czym autorka poczyniła próby zwracania roztworu po ługowaniu do ponownego ługowania, po ewentualnym wykonaniu pewnych zabiegów ulepszających skład roztworu (na przykład częściowe odmiedziowanie). Niestety, nie przyniosło to spodziewanych rezultatów, tak więc problem zamknięcia obiegu pozostaje nierozwiązany. W tym rozdziale, na rysunkach 4.86, 4.87 i 4.88 dla ługowania podstawowego pojawiają się kolumny: zawroty bez elektrolizy i zawroty z elektrolizą. W ługowaniu podstawowym chyba nie było zawrotów?

Uwagi końcowe

Pracę oceniam wysoko. Przedstawiony materiał doświadczalny jest bardzo obszerny i wartościowy, pomiary przeprowadzone w sposób prawidłowy, nie zauważyłem również żadnych istotnych pomyłek czy błędów w interpretacji wyników, a zasygnalizowane w recenzji zastrzeżenia mają charakter drugorzędny.

Uważam, że praca spełnia wszelkie wymogi ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pani magister inżynier Sabiny A. Matuskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Pawel Nowak

Uzupełnienie do recenzji rozprawy doktorskiej, zatytułowanej **Ługowanie siarczkowych koncentratów miedzi w warunkach hydrotermalnych**“, przygotowanej przez panią magister inżynier Sabinę A. Matuską na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem promotora, profesora dr hab. Leszka Rycerza – wykaz drobnych błędów.

Strona	Linijka	Jest	Powinno być
12	3d	węglany dolomitu	?

21	3g	rozpuszczalnika	roztworu ługującego
38	2g	dietyloditiofosforan	dietyloditiofosforan
47	12d	przepon	przepony
58	1g	widmo	widmo emisyjne (wiele razy)
86	równ. 4.6	+ H ₂ O	+ 2 H ₂ O
88	9d	jonów Fe	jakich jonów: Fe ³⁺ czy Fe ²⁺ ?
93	7g	Chmielewski 2002	Chmielewski 2012
112	4g	otrzymane otrzymane	otrzymane
131	1d	Ramdohr, 1975	Ramdohr, 1955
146	9d	uzyskach	uzyskać
152	7g	Matuska S., 2011 - co to za wydawnictwo? Praca magisterska?	
153	13g	Pieniążek T, 2011 - co to za wydawnictwo? Praca magisterska?	
154	9g	Szylar M, 2011 - co to za wydawnictwo? Praca magisterska?	
154	13g	U.S. Geological Survey, 2008 – proszę podać tytuł strony i datę dostępu	

