



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI  
SCIENZE DELLA TERRA "ARDITO DESIO"

To: Prof. Andrzej Kudelski  
Dean of the Faculty of Chemistry  
Ul. Ludwika Pasteura 1  
02-093 Warsaw, Poland  
[dziekan@chem.uw.edu.pl](mailto:dziekan@chem.uw.edu.pl)

Milano, 1.9.2017

**Evaluation of the PhD dissertation of Marcin Stachowicz**

Dear Madame or Sir,

It is my pleasure to act as an external reviewer of the PhD thesis of Marcin Stachowicz and to write an evaluation report on his dissertation.

The dissertation is entitled "*X-ray Studies of Structure and Quantitative Distribution of Electron Density of Model Minerals*". It reports the characterization of several aspects of mineral structures completing a wide spectrum of crystallographic approaches. The main characterization technique is X-ray diffraction. Nevertheless, some other suitable techniques useful for achieve the characterization of the mineral phases has been also applied: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, thermogravimetric analysis, photoelectron spectrometry. The candidate has accessed to high quality lab experimental devices as well as to a synchrotron radiation facility to accomplish the objectives of his thesis.

In general, the dissertation presents a well-researched project, with original new data, which is focussed in three main items, each one representing a true challenge in modern mineralogy. Most of the results of the thesis have produced articles published in peer reviewed journals, letting the candidate to exercise and to be ready with the usual approach of a research activity.

The first item accomplish the structure solution of alumohydrocalcite ( $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), a mineral phase related to the double carbonate dundasite group of minerals, whose atomic arrangement has been elusive so far due to the small size, the fibrous crystal habitus that this mineral always shows as well as the very light composition. Besides the difficulty with the available material for study the candidate was able to solve the structure approaching the problem with a high brilliance facility like Diamond Light Source. With his results he managed to i) describe the structure topology and its relation to minerals of the dundasite group, ii) establish the

Segreteria Amministrativa  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315538  
fax 02.50315540  
[segramm.terra@unimi.it](mailto:segramm.terra@unimi.it)

Struttura di Geofisica  
Via Cicognara, 7  
20133 Milano  
tel. 02.50318485  
fax 02.50318489

Struttura di Mineralogia  
Via S. Botticelli, 23  
20133 Milano  
tel. 02.50315600  
fax 02.50315597

Struttura di Geologia e Paleontologia  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315499  
fax 02.50315494



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI  
SCIENZE DELLA TERRA "ARDITO DESIO"

correct H<sub>2</sub>O content of these minerals, iii) discuss the hydrogen bonding topology by using the analysis of Hirshfeld surfaces.

The second and main item regards the crystal chemistry and stability of rather complicated mineral phases like the perrierite-chevkinite group minerals. Here the subject becomes very challenging from an experimental point of view because these mineral phases present a wide range of difficulties starting from an analytically demanding accurate chemical characterization of their composition, following the intricacy of their structure topology and cation ordering, and getting to the point in which a structural relaxation possibly due to cation ordering seems to be present and needs to be followed by accurate structure refinement. From my point of view, the choice of these mineral phases has been very bold for a PhD project as there are still many aspects of the crystal-chemistry of this mineral group that are not well understood. In fact the results of this part of the dissertation reflect such difficulties. Two mineral samples have been studied: one perrierite and one chevkinite. While, for the first one the results allowed the candidate to propose a sound crystal-chemical model and site assignment scheme, for the second, the extreme zonation of mineral grains along with the relative high content of thorium depicts a very tricky sample. In fact, chevkinites are known to present a variable degree of metamictization, which requires thermal treatment for recovering a fully crystalline state. However, the thermal annealing can also induce cation diffusion that seems to be related with the presence of cell-centring diffraction extinction violations in several previously studied samples of chevkinite. The candidate has carefully followed the available literature (not very extensive actually) and has tried to overcome the problems related to mineral composition and quality of diffraction as well as structure transformation. Here the weaker part of the results is the assertion of Ti being in an oxidation state  $< 4^+$  in the same matrix in which the ratio of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> is 2:1. This is highly improbable as both situations require very different oxygen fugacity growing environments. If the presence of Ti<sup>2+</sup> and Ti<sup>3+</sup> is not just restricted to surface effects or other unknown artefact, the only plausible explanation would be that part of the highly zoned crystal (see figure 4.6 in the dissertation and chemical analyses reported in Table 4.8) grew in very different oxidation environment conditions. Yet, the changes in oxidation states of Ti and Fe do not solve the problem of the mineral formula having a (B+C+D) sites content of  $< 5$  apfu. Very recently (the paper appeared on-line first on March 1<sup>st</sup> this year) a new member of the chevkinite group minerals has been described (Delhuyarite-(Ce) IMA no. 2016-091, ideally

Segreteria Amministrativa  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315538  
fax 02.50315540  
segramm.terra@unimi.it

Struttura di Geofisica  
Via Cicognara, 7  
20133 Milano  
tel. 02.50318485  
fax 02.50318489

Struttura di Mineralogia  
Via S. Botticelli, 23  
20133 Milano  
tel. 02.50315600  
fax 02.50315597

Struttura di Geologia e Paleontologia  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315499  
fax 02.50315494





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

DIPARTIMENTO DI  
SCIENZE DELLA TERRA "ARDITO DESIO"

$Ce_4Mg(Fe^{3+}_2W)\square(Si_2O_7)_2O_6(OH)_2$  by Holtstam, Bindi, Hålenius and Andersson (European Journal of Mineralogy, DOI: 10.1127/ejm/2017/0029-2635). This mineral phase has  $W^{6+}$ , and the excess charge is compensated by the occurrence of vacant C sites, probably locally ordered to adjacent  $W^{6+}$  occupied D sites. This mechanism is hypothesised to be accompanied by plausible protonation of one oxygen in the structure although no clear indication of which one was provided. The chevkinite sample studied in the PhD project is very rich in  $Nb^{5+}$  and therefore a similar mechanism may be plausible (incidentally, low totals have been also obtained in the microprobe analyses). It would be worthwhile to check the presence of protons by FTIR or Raman spectroscopy. If such a substitution mechanism is present, protons could easily enhance diffusion, during annealing treatment at the temperatures of the present study, thus allowing for structure relaxation due to cation ordering. In particular, the very evident increase in site scattering observed at the C site in the annealed crystal no.1 (from 19.3(3) to 27.5(2) eps) would be easily justified. Nevertheless, the presence of some hydroxylation requires a carefully check of the degree of metamictization that can also easily incorporate hydroxyls in amorphous areas. It would be worthwhile to perform a TEM study of these samples. Another, I hope, useful suggestion for future work is to consider the possibility of describing the studied sample as a new mineral species on the light of previous considerations and the recent approval of delhuyarite-(Ce). In any case, the candidate has shown clearly how the presence of reflections violating the C-centring is clearly related to a relaxation within the plane (001) involving rotation (or tilting) and deformation of B sites (see fig. 4.15 of the dissertation) related to the shift of oxygen atoms out of the mirror plane. Actually, there is concomitantly a distortion of the disilicate group which folds producing T1-O4-T2 angles of  $165^\circ$ . This might be another useful indicator of the transformation. This folding occurs alternatively in  $+b$  and  $-b$  direction in every other  $Si_2O_7$  along  $a$ -axis, so that the shear is internally balanced and does not requires a significant change in volume, but an investigation of the presence of a shear strain would be useful. Perhaps it would be evident in an isothermal high temperature accurate determination of lattice parameters. At any rate, the candidate has used another useful tool for describing deformations as is the Bärnighausen tree constructed with the help of computer program WYCKSPLIT available at the Bilbao Crystallographic Server, showing his awareness of the great deal of crystallographic tools available nowadays to advanced studies of mineral transformation and stability.

Segreteria Amministrativa  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315538  
fax 02.50315540  
segramm.terra@unimi.it

Struttura di Geofisica  
Via Cicognara, 7  
20133 Milano  
tel. 02.50318485  
fax 02.50318489

Struttura di Mineralogia  
Via S. Botticelli, 23  
20133 Milano  
tel. 02.50315600  
fax 02.50315597

Struttura di Geologia e Paleontologia  
Via L. Mangiagalli, 34  
20133 Milano  
tel. 02.50315499  
fax 02.50315494



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI  
SCIENZE DELLA TERRA "ARDITO DESIO"

The third and last item is an excellent example of very accurate study of electron density in a mineral. The candidate describes very accurately all the issues related to the study of the deformation of electron density due to the nature of chemical bonding in fluorite performing an state of the art set of data of superb quality. These data has allowed him to confirm that  $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{F}^-$  interaction is clearly a closed shell and ionic in character, but also to identify and describe a  $\text{F}^-\cdots\text{F}^-$  interaction which has properties associated with the recently recognized type of interaction referred to as 'charge-shift' bonding. While the approach of accurate electron density studies is not very common in minerals the outcome can bring interesting indications of the strengthening (in terms of stiffness and chemical stability) of mineral structures and its deformation mechanisms in relation to the topological distribution within a particular mineral structure. On the other hand, this approach becomes very demanding on complex structures and requites excellent crystal quality samples, which it is not always possible in mineral samples. Overall, it is very useful to train experts in these disciplines who know well the mineral sciences and can experiment with a growing number of increasingly complex minerals. For this reason, I find it very important that a future researcher in Mineralogy has the necessary skills.

Though the text of the thesis is largely the result of three published articles, the presence of a useful introduction framing the local context in which the thesis was held, along with another section in which the theoretical principles that support the investigation are described, plus the presence of a concluding chapter with future plans, has made the whole dissertation complete and well-structured.

I have several few comments to the text:

- The central subject of investigation is related to perrierite and chevkinite samples. These two minerals are dimorphs although it has not been sufficiently described in the introduction at section 4.1. Moreover, perrierites also show both  $C2/m$  and  $P2_1/a$  space groups (see by instance the paper by Miyawaki et al. 2002 on rengerite). Nevertheless, it has not been discussed in the dissertation (but for a citation on table 4.7). Being this sample an intermediate composition between perrierite-(Ce) and rengerite [ $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ ], the possibility of finding lattice violation is very likely. Apparently, the studied sample did not show any violation of the C-centring, although no discussion on this is reported in the dissertation. From Table 4.7 it seems that the change in space group do not necessarily





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

DIPARTIMENTO DI  
SCIENZE DELLA TERRA "ARDITO DESIO"

couples with deformation of B sites. Is there a possible relation with a structure transformation like in chevkinite?

- Formula reported at the beginning of page 67 has a reported sum of 3.46 for (B+C+D) sites, although the correct number is 4.36.
- In table 4.8, at the notes is said that Zones are defined in Figure 4.6, although no zones are defined in figure 4.6.
- Why N.all changes so much among the crystal data reported in Table 4.12? Where these data collected at different resolution?
- At page 83, 3 hours is defined as a rapid cooling. This is very slow actually.

In summary, I think that this is an excellent piece of work, that demonstrates that the candidate has mastered a great deal of crystallographic tools applied to mineral sciences. For that reason I have no reservation to affirm that the thesis fulfils the requirements for obtaining a PhD degree. Thank you for the opportunity to read this dissertation.

In my opinion this thesis should get **distinction** considering the complexity of the research subjects and the excellent outcomes that the candidate has obtained. I find also very commendable the fact that almost all results of the thesis have been already published in international peer reviewed journals.

Sincerely

Fernando Cámara

Professor of Mineralogy



Prof. Fernando Camara

Szanowna Pani, Szanowny Panie,

Mam przyjemność być zewnętrznym recenzentem pracy doktorskiej Marcina Stachowicza i napisać raport oceniający jego dysertację.

Rozprawa zatytułowana jest "Badania rentgenowskie struktury i ilościowego rozkładu gęstości modelowych minerałów". Przedstawia charakterystykę kilku aspektów struktur mineralnych uzupełniających szerokie spektrum zagadnień krystalograficznych. Główną techniką charakteryzacji minerałów jest dyfrakcja rentgenowska. Niemniej jednak, zastosowano również inne odpowiednie techniki przydatne do uzyskania charakterystyki faz mineralnych: dyspersyjną falowo rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną, analizę termogravimetryczną, spektrometrię fotoelektronów. Kandydat miał dostęp do wysokiej jakości laboratoryjnego sprzętu eksperymentalnego, a także do ośrodka promieniowania synchrotronowego, aby osiągnąć cele swojej rozprawy.

Ogólnie rzecz biorąc, rozprawa przedstawia dobrze zbadany projekt, z oryginalnymi nowymi danymi, które koncentrują się na trzech głównych tematach, z których każdy stanowi prawdziwe wyzwanie we współczesnej mineralogii. Większość wyników pracy dyplomowej zawiera artykuły opublikowane w recenzowanych czasopismach, pozwalające kandydatowi ćwiczyć i przygotować się do typowej działalności badawczej.

W pierwszym zagadnieniu uzyskuje rozwiązanie struktury alumohydrokalcytu ( $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), fazy mineralnej związanej z podwójnie węglanową grupą minerałów dundasytu, fazy której organizacja atomowa była nieosiągalna z powodu małego rozmiaru, włóknistego pokrój kryształów, który ten minerał zawsze wykazuje jak i jego bardzo lekki skład. Mimo trudności związanych z dostępnością materiału do badań, kandydat był w stanie rozwiązać strukturę podchodząc do problemu z wykorzystaniem ośrodka z wysoką intensywnością źródła takiego jak Diamond Light Source. Dzięki swoim wynikom zdołał i) opisać topologię struktury i jej związek z minerałami grupy dundasytu, ii) ustalić prawidłową zawartość  $\text{H}_2\text{O}$  w tych minerałach, iii) omówić topologię wiązania wodorowego za pomocą analizy powierzchni Hirshfelda.

Druga i główna pozycja dotyczy chemii kryształów i stabilności raczej złożonych faz mineralnych, takich jak minerały z grupy perierytu-czewkinitu. W tym przypadku przedmiot staje się bardzo trudny z eksperymentalnego punktu widzenia, ponieważ te fazy mineralne przedstawiają szeroki zakres problemów, począwszy od analitycznie wymagającej dokładnej charakterystyki chemicznej ich składu, po zawiłości topologii ich struktury i uporządkowania kationów i kończąc na sytuacji, w której zdaje się



być obecna relaksacja strukturalna spowodowana porządkowaniem kationów, za którą musi nastąpić przeprowadzenie dokładnego udokładnienia struktury. Z mojego punktu widzenia, wybór tych faz mineralnych był bardzo śmiały dla projektu doktoranckiego, ponieważ wciąż jest wiele aspektów chemii kryształów tej grupy minerałów, które nie są dobrze poznane. Faktycznie wyniki tej części rozprawy odzwierciedlają te dylematy. Badano dwie próbki minerałów: pierwszą perieryt i drugą czewkinit. Podczas gdy dla pierwszego z nich wyniki pozwoliły kandydatowi zaproponować solidny model krystaliczno-chemiczny i schemat rozmieszczenia pozycji, dla drugiego, ekstremalny podział na strefy ziaren mineralnych wraz z relatywnie wysoką zawartością toru przedstawia bardzo złożoną próbkę. W rzeczywistości wiadomo, że czewkinity wykazują różny stopień metamiktyzacji, który wymaga obróbki termicznej w celu odzyskania stanu w pełni krystalicznego. Jednakże, wyprażanie termiczne może również indukować dyfuzję kationów, która wydaje się być powiązana z obecnością naruszenia wygaszeń dyfrakcji dla komórki centrowanej w kilku wcześniej zbadanych próbach czewkinitu. Kandydat dokładnie zapoznał się z dostępną literaturą (właściwie to niezbyt rozległą) i próbował przewyżżyć problemy związane ze składem mineralnym jak i jakością dyfrakcji oraz transformacją struktury. Tutaj słabszą częścią wyników jest twierdzenie, że Ti jest na stopniu utlenienia  $<4^+$  w tym samym podłożu, w którym stosunek  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$  wynosi 2:1. Jest to wysoce nieprawdopodobne, ponieważ obie sytuacje wymagają bardzo zróżnicowanych lotności tlenu w środowiskach wzrostu. Jeśli obecność  $Ti^{2+}$  i  $Ti^{3+}$  nie ogranicza się tylko do efektów powierzchniowych lub innych nieznanymi artefaktów, jedynym możliwym wytłumaczeniem byłoby, że część silnie strefowego kryształu (patrz rysunek 4.6 w rozprawie i analizach chemicznych podanych w Tabeli 4.8) rosła w bardzo zróżnicowanych warunkach środowiska utleniania. Jednak zmiany stopni utleniania Ti i Fe nie rozwiązują problemu wzoru minerału mając skład pozycji  $(B+C+D) < 5$  apfu. Bardzo niedawno (artykuł ukazał się w internecie 1-ego marca tego roku) opisano nowego członka grupy czewkinitu (Delhuyarite-(Ce) IMA nr 2016-091, idealnie  $Ce_4Mg(Fe^{3+}_2W)\square(Si_2O_7)_2O_6(OH)_2$  autorstwa Holtstam, Bindi, Hålenius i Andersson (European Journal of Mineralogy, DOI: 10.1127/ejm/120110029-2635). Ta faza mineralna zawiera  $W^{6+}$ , a nadmiar ładunku jest rekompensowany przez występowanie nieobsadzonych pozycji C, prawdopodobnie lokalnie uporządkowanych do sąsiednich  $W^{6+}$  obsadzających pozycje D. Przypuszcza się, że ten mechanizm towarzyszy prawdopodobnemu protonowaniu jednego tlenu w strukturze, aczkolwiek nie wskazano którego. Próbka czewkinitu zbadana w projekcie doktorskim jest bardzo bogata w  $Nb^{5+}$  a zatem podobny mechanizm może być wiarygodny (Notabene, niskie sumy zostały uzyskane również w analizach mikrosondowych). byłoby ineresujące sprawdzić obecność protonów metodą spektroskopii FTIR lub Ramana. Jeżeli ten mechanizm substytucji jest obecny, protony mogą z łatwością zwiększać dyfuzję podczas wygrzewania w temperaturach zastosowanych w tych badaniach, co umożliwi relaksację struktury spowodowaną porządkowaniem kationów. W szczególności bardzo wyraźny wzrost rozpraszania obserwowany w pozycji C w wyżarzonym kryształce



nr 1 (od 19.3 (3) do 27.5 (2) eps) znalazłby dobre uzasadnienie. Niemniej jednak obecność niektórych grup hydroksylowych wymaga starannego sprawdzenia stopnia metamiktyzacji, który również może łatwo wprowadzić grupy hydroksylowe w obszarach amorficznych. Warto byłoby przeprowadzić badanie TEM tych próbek. Inną, mam nadzieję, użyteczną sugestią dla przyszłych prac jest rozważenie możliwości opisanie badanej próbki jako nowego minerału w świetle wcześniejszych rozważań i niedawnego zatwierdzenia delhuyarytu-(Ce). W każdym razie kandydat wyraźnie pokazał, że obecność refleksów łamiących centrowanie C jest wyraźnie związana z relaksacją w płaszczyźnie (001) obejmującą rotację (lub odchyleniem) i deformacją pozycji B (patrz rys. 4.15 rozprawy) związane z przesunięciem atomów tlenu z płaszczyzny lustrzanej. Właściwie występuje jednocześnie zniekształcenie grupy dikrzemianowej, która wytwarza kąty T1-O4-T2 o wartości 165°. Może to być kolejny użyteczny wskaźnik transformacji. To zginanie występuje naprzemian w kierunkach  $+b$  i  $-b$  w każdym kolejnym  $\text{Si}_2\text{O}_7$  wzdłuż osi  $-a$  w taki sposób, że naprężenie jest wewnętrznie zrównoważone i nie wymaga znaczącej zmiany objętości, ale użyteczne byłoby zbadanie obecności naprężeń. Być może byłoby to widoczne w dokładnych wysokotemperaturowych izotermicznych badaniach wyznaczenia parametrów sieci. W każdym razie kandydat użył innego użytecznego narzędzia opisującego deformacje jakim jest drzewo Bährnighausen-a skonstruowane z pomocą programu komputerowego WYCKSPLIT dostępnego na serwerze krystalograficznym Bilbao, demonstrując swoją świadomość ogromnej liczby narzędzi krystalograficznych dostępnych obecnie w zaawansowanych badaniach transformacji i stabilności minerałów.

Trzecia i ostatnia pozycja jest doskonałym przykładem bardzo precyzyjnego badania gęstości elektronowej w minerałach. Kandydat opisuje bardzo dokładnie wszystkie zagadnienia związane z badaniem odkształcenia gęstości elektronowej ze względu na charakter wiązania chemicznego we fluorycie, przeprowadzając supernowoczesny eksperyment o doskonałej jakości. Dane te pozwoliły mu potwierdzić, że oddziaływanie  $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{F}^-$  jest wyraźnie zamknięto-powłokowe i jonowe co do charakteru, ale także identyfikuje i opisuje oddziaływanie  $\text{F}^-\cdots\text{F}^-$ , mające właściwości powiązane z ostatnio rozpoznany rodzaj oddziaływania określanego jako wiązanie "z przesunięciem ładunku". Podczas gdy podejście dokładnych badań gęstości elektronowej nie jest bardzo rozpowszechnione w minerałach, rezultaty mogą dostarczyć interesujących wskazań dotyczących wzmacniania (pod względem sztywności i stabilności chemicznej) struktur minerałów i mechanizmów ich deformacji w odniesieniu do rozkładu topologicznego w określonej strukturze minerału. Z drugiej strony, podejście to staje się bardzo wymagające w przypadku złożonych struktur i wymaga kryształów o doskonałej jakości, co nie zawsze jest możliwe w próbkach mineralnych. Ogólnie rzecz biorąc, bardzo przydatne jest szkolenie ekspertów w tych dyscyplinach, którzy dobrze znają nauki mineralne i mogą

eksperymentować z rosnącą liczbą coraz bardziej złożonych minerałów. Z tego powodu uważam to za bardzo ważne, aby przyszły badacz w Mineralogii posiadał niezbędne umiejętności.

Chociaż tekst pracy jest w dużej mierze rezultatem trzech opublikowanych artykułów, obecność użytecznego wstępu budującego lokalny kontekst, w którym praca była prowadzona, wraz z inną sekcją, w której opisane są założenia teoretyczne wspierające badania, oraz obecność końcowego rozdziału z planami na przyszłość sprawiła, że cała rozprawa jest kompletna i dobrze zorganizowana.

Mam kilka komentarzy do tekstu:

- Główny przedmiot badań dotyczy próbek perierytu i czewkinitu. Te dwa minerały są dimorfami, chociaż nie zostały dostatecznie opisane na wstępie w punkcie 4.1. Co więcej, perieryty również wykazują zarówno grupy przestrzenne  $C2/m$ , jak i  $P2_1/a$  (patrz przykładowo praca Miyawakiego i wsp. 2002 na temat rengerytu). Niemniej jednak nie zostało to omówione w rozprawie (poza cytatem w tabeli 4.7). Ponieważ jest to próbka o składzie pośrednim pomiędzy perieritem-(Ce) i rengerytem [ $Sr_4ZrTi_4(Si_2O_7)_2O_8$ ], prawdopodobieństwo znalezienia złamania sieci jest bardzo duże. Wygląda na to, że badana próbka nie wykazała żadnego naruszenia centrowania C, chociaż w tej rozprawie nie została na ten temat przedstawiona dyskusja. Z tabeli 4.7 wynika, że zmiana grupy przestrzennej nie koniecznie wiąże się z deformacją pozycji B. Czy istnieje zależność z przemianą strukturalną tak jak w czewkinitie?
- Wzór podany na początku strony 67 przedstawia sumę 3,46 dla miejsc (B + C + D)), chociaż prawidłowa liczba to 4,36.
- W tabeli 4.8 w przypisach powiedziane jest, że Strefy są zdefiniowane na rysunku 4.6, chociaż nie zdefiniowano żadnych stref na rysunku 4.6.
- Dlaczego N.all zmienia tak bardzo wśród kryształów przedstawionych w Tabeli 4.12? Czy dane zostały zebrane przy różnych rozdzielczościach?
- Na stronie 83, 3 godziny zdefiniowano jako szybkie chłodzenie. Właściwie to bardzo wolno.

Podsumowując, uważam, że jest to doskonała praca, która pokazuje, że kandydat opanował wiele narzędzi krystalograficznych stosowanych w naukach mineralnych. Z tego powodu nie mam zastrzeżeń, aby potwierdzić, że teza spełnia wymogi uzyskania stopnia doktora. Dziękuję za możliwość przeczytania tej dysertacji.

Moim zdaniem ta teza powinna zostać **wyróżniona** ze względu na złożoność badań i doskonałe wyniki uzyskane przez kandydata. Uważam także za godne pochwały fakt, że prawie wszystkie wyniki pracy zostały już opublikowane w międzynarodowych recenzowanych czasopiśmiech.

Z poważaniem

Fernando Cámara

Profesor Mineralogii

