

Mikroślady w badaniach kryminalistycznych kiedyś i dziś na przykładzie śladów metali i ich stopów oraz szkła

podinsp. Anita Czerwińska
Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji
ORCID: 0009-0005-2434-8313
e-mail: clkpw6@policja.gov.pl

Streszczenie

Artykuł przedstawia ewolucję metod badania śladów metali i ich stopów oraz szkła w polskiej kryminalistyce na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Opisuje przejście od klasycznych, niszczących technik analitycznych do nowoczesnej analizy instrumentalnej, jak fluorescencja rentgenowska (XRF). Nowoczesne metody fizykochemiczne umożliwiają szybkie, precyzyjne i nieniszczące badania o wysokiej czułości, co zobrazowano przykładami z praktyki opiniodawczej w zakresie oceny autentyczności wyrobów jubilerskich i wykrywania fałszerstw.

Słowa kluczowe: mikroślady, metale i ich stopy, szkła, wyroby jubilerskie, analiza składu pierwiastkowego

Porównując analizy ciekawych spraw z lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych minionego wieku przedstawianych przez ekspertów Zakładu Kryminalistyki KG MO oraz terazniejsze artykuły zamieszczane w „Problemach Kryminalistyki” na pierwszy plan wylania się obraz różnicowanego opisu materiału dowodowego nadesłanego do badań. W przeszłości były to opisy bardzo szczegółowe, z użyciem specjalistycznego słownictwa z danej dziedziny, z którą związany był określony przedmiot. Często wynikało to z faktu, że zlecający ekspertyzę domagali się badań kompleksowych i wnioskowali o ustalenie sposobu/techniki wykonania danego wyrobu jubilerskiego, monet, czy ustalenie rodzaju użytych form, sztanc i narzędzi. Wydanie takich opinii było możliwe przy współpracy z Urzędami Probierczymi, czy ekspertami z Muzeum Narodowego i Skarbcą Emisyjnego NBP. Obecnie opisy te są bardziej zwięzłe, często uzupełniane obszerną dokumentacją fotograficzną, a znaczną część opinii zajmuje opis wyspecjalizowanych metod instrumentalnych zastosowanych do badania danego śladu. Liczba metod jest znacznie większa, a same metody są

bardziej czułe, dokładniejsze, a badania nie mają charakteru niszczących.

Wcześniej, poza dokładnymi badaniami wstępnymi monety, ustalano jej ciężar właściwy i kolor metalu, z którego wykonana została oraz jej masę, średnicę i grubość. Następnie porównywano ze stabelaryzowanymi ciężarami i próbkami najczęściej spotykanych oryginalnych złotych i srebrnych monet. Dane te w wielu przypadkach pozwalały wstępnie ustalić rodzaj metalu lub stopu, z którego wykonano fałszyfikat. Jeśli jednak fałszyfikat był bardziej skomplikowany wykorzystywano wówczas najczęściej spektrograf emisyjny PGS-2 (Ryc. 1 i 2), który służył do oznaczenia składu pierwiastkowego. Była to technika nieskomputeryzowana, czasochłonna, badania były niszczące, a niezbędna do analizy ilość próbki była rzędu miligramów. Zaletą była możliwość oznaczania pierwiastków śladowych [1].

Próbki umieszczane były w grafitowych elektrodach i spalane w łuku prądu stałego. Atomy pierwiastków badanej substancji pod wpływem wzbudzenia wysyłały promieniowanie, które po przejściu przez układ rozszczepiający tworzy-



Ryc. 1. Statyw spektrografu, w którym mocowane są elektrody (w tle generator UBI-1)

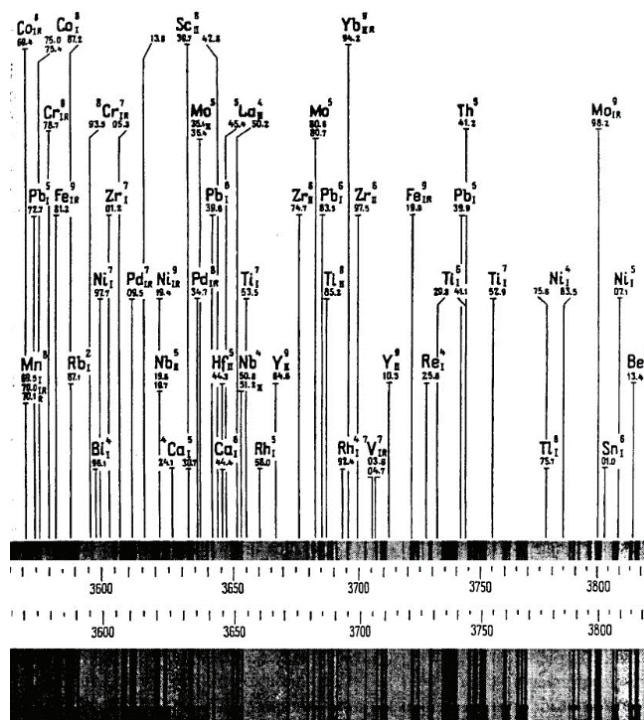


Ryc. 2. Spektrograf PGS-2 firmy Zeiss

ły widmo rejestrowane na umieszczonej w specjalnej kasce szklanej płycie pokrytej emulsją fotograficzną, która następnie poddawana była obróbce fotograficznej. Polegało to na wyjęciu płyty z kasety i zanurzeniu jej w kuwecie z wywoływaczem, a następnie z utrwalaczem; płukanie i suszenie, w pokoju bez dostępu światła, tzw. „ciemni”. Naświetloną płytę spektralną umieszczano się w spektroprojektorze, gdzie za pomocą powiększonego obrazu płyty, który wyświetlał się na stoliku, porównywano go z atlasem linii widmowych [2].



Ryc. 3. Spektroprojektor SP 2 firmy Zeiss (bez zewnętrznej osłony i kotar)



Ryc. 4. Fragment widma z atlasu linii widmowych (powyżej skal) porównany z fragmentem widma próbki (poniżej skal)

Obecnie obserwuje się wpływ spraw, w których przedmiotem badań są sztabki, wyglądem przypominające lokacyjne sztabki złota wyprodukowane w różnych mennicach na całym świecie (m. in. „ARGOR-HERA-EUS S.A.”, „PAMP”, „The Perth Mint Australia”). Bardzo dokładne wykonanie tych sztabek i konieczność umieszczania ich w opakowaniach z tworzywa sztucznego powoduje, że nie wzbudzają podejrzeń o fałszerstwo u nabywców.



Ryc. 5. Sztabka wyglądem przypominająca lokacyjną sztabkę złota wyprodukowaną w mennicy PAMP wraz z certyfikatem



Ryc. 6. Sztabka wyglądem przypominająca lokacyjną sztabkę złota wyprodukowaną w mennicy PAMP wraz z certyfikatem

Po szczegółowym opisie badań makro- i mikroskopowych tego typu śladów (masa, wymiary, opis ubytków bądź starć powierzchni sztabek, które trafiły w rozciętych wcześniej opakowaniach z certyfikatami) wykonuje się badania instrumentalne składu pierwiastkowego metodą mikrofluorescencyjnej analizy rentgenowskiej (μ XRF ED). Jest to metoda szybka i nieniszcząca.



Ryc. 7. Spektrometr μ -fluorescencji rentgenowskiej EAGLE II

Po badaniach często okazuje się, że są to sztabki wykonane ze stopu miedzi z niklem, pokrytego cienką warstwą złota, czyli ich skład pierwiastkowy nie odpowiada danym znajdującym się na ich powierzchniach i na certyfikatach, zgodnie z którymi powinny być wykonane z czystego złota.

Obecnie najnowszym urządzeniem do badania składu pierwiastkowego w Wydziale Badań Chemicznych jest spektrometr XRF SPECTRO XEPOS, który charakteryzuje się wysoką czułością, wprowadzającą trzykrotną poprawę precyzji pomiarowej. Stanowi to podstawę dla zapewnienia dokładności analiz w zakresie od śladowych do wysokich stężeń pierwiastków.

Metoda ta obecnie służy do badania wyrobów jubilerskich, które są zabezpieczane do spraw o oszustwa. Przestępstwo polega na doprowadzeniu do niekorzystnego rozporządzenia mieniem w celu osiągnięcia korzyści majątkowej przez wprowadzenie w błąd co do surowca, z którego wytworzono oferowaną do wymiany biżuterię.



Ryc. 8. Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej XEPOS

Na podstawie ilościowych badań składu pierwiastkowego wyrobu jubilerskiego można szacować, jakiej próby jest dany wyrób. Wcześniej wykonywano w tym celu badania na kamieniu probierczym, w których wykorzystywano zależność koloru stopu od jego jakościowego i ilościowego składu stopowego.

Badania polegały na porównywaniu intensywności reakcji chemicznych, zachodzących pod wpływem działania cieczy probierczych na rysach. Analiza wykonana na kamieniu probierczym badanym przedmiotem oraz wzorcową iglicą probierczą o maksymalnie zbliżonej barwie stopu. Na oczyszczonej powierzchni kamienia probierczego wykonywało się „narysy” przedmiotem badanym i iglicami dobranymi pod względem koloru, o próbie wyższej i niższej niż podejrzewana próba badanego przedmiotu. Następnie na kamień



Ryc. 9. Zestaw do oznaczania prób wyrobów z metali szlachetnych

probierczy z „narysami” nanoszono za pomocą pęćka szklanego kroplę cieczy probierczej dedykowanej do zakresu podejrzewanej próby (np. dla złota próby 3 jest to roztwór chlorku złota (III), 18 g złota próby 0,999 w postaci chlorku złota (III), woda do objętości 1000 cm³) i obserwowano przez 20 sekund przebieg reakcji. Następnie należało usunąć nadmiar cieczy i porównać intensywność, zabarwienie oraz ilość powstałego osadu. Jeśli obraz działania cieczy na „narysy” był taki sam świadczyło to o takiej samej zawartości metalu szlachetnego w stopie, jeżeli nie – należało powtórzyć procedurę z kolejnymi iglicami, aż do uzyskania takiego samego wyniku działania cieczy na „narysy” [3].

Badania mikroskopowe tego typu śladów odgrywają istotną rolę, zwłaszcza w obserwacji znaków probierczych oraz innych symboli umieszczanych na wyrobach. Znaki te są charakterystyczne dla poszczególnych wytwórców. Niewątpliwie postępujący rozwój mikroskopii i zaawansowane jej techniki mają wpływ na jakość prowadzonych badań. Ponadto dostępność fachowej literatury w Internecie ułatwia zaznajomienie się z tematem w danej dziedzinie. W przedmiotowej sprawie wyroby okazały się być wykonane ze stopu miedzi z cynkiem, czyli z mosiądzu, pokrytego cienką warstwą złota, a zgodnie z wybitymi znakami próby „585”, które nie zostały najprawdopodobniej naniesione przez Urząd Probierczy, wyroby te powinny zawierać przede wszystkim złoto, ponieważ znak próby „585” oznacza zawartość 58% złota w wyrobie. Ponadto na nadesłanej do badań biżuterii ujawniono wybite symbole „XP”. Ze źródeł internetowych wynika, że symbol XP jest znakiem chińskiego producenta biżuterii pozłacanej Xuping, wykonanej z miedzi i galwanicznie pokrywanej warstwą złota.

W badaniach śladów szkieł można poddawać ocenie coraz mniejsze drobiny szkieł dzięki rutynowemu wykorzystywaniu mikroskopu elektronowego do badań jakościowych i ilościowych składu pierwiastkowego metodą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (SEM/EDX).

W Wydziale Badań Chemicznych CLKP wykonuje się obecnie badania z wykorzystaniem zintegrowanego systemu analitycznego: skaningowy mikroskop elektronowy firmy *Tescan Mira 3* LMU sprzężony ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii X-Max^N typu SDD firmy *Oxford Instruments*, pakiet do obsługi detektora EDS Aztec ver. 2.4. Metodą tą można badać mikrookruszki szkieł o powierzchni mniejszej niż 0,2 mm². Jest to technika szybka, nieniszcząca i nie wymaga skomplikowanego przygotowania materiału do badań. Ślady o podobnym



Ryc. 10. Skaningowy mikroskop elektronowy

składzie pierwiastkowym przechodzą do dalszego etapu badań, jakim jest pomiar współczynnika załamania światła. Do pomiaru współczynnika załamania światła (RI) w szklach stosuje się metodę termoimmersyjną i system GRIM III firmy Foster&Freeman, w świetle monochromatycznym (590 nm) z wykorzystaniem standardów szkieł serii B i olejku immersyjnego typu B firmy Locke Scientific. Jest to najnowszy system, na którym pomiary dają wyniki z dokładnością do piątego miejsca po przecinku, a odchylenie standardowe wynosi 0,00002 w okresie pięciu godzin i 0,00003 w okresie pięciu dni. System może jednocześnie badać do czterech krawędzi jednego fragmentu, co bardzo wpływa na szybkość wykonywanych pomiarów, zapewniając lepszą dokładność statystyczną. Wyniki badań są archiwizowane i chronione hasłem, wraz z takimi informacjami, jak numer sprawy i tożsamość operatora. Generowane są też podstawowe dane statystyczne wyników, takie jak średnia, zakres, odchylenie standardowe. Oprogramowanie zawiera dwa algorytmy grupowania i dwie opcje testu dopasowania, dając badaczowi elastyczność w wyborze najbardziej odpowiedniego podejścia do wymagań jakościowych laboratorium. Wyniki można wyświetlić w postaci diagramów i sformatować w celu eksportu do pakietu Microsoft Office w celu dalszej analizy.

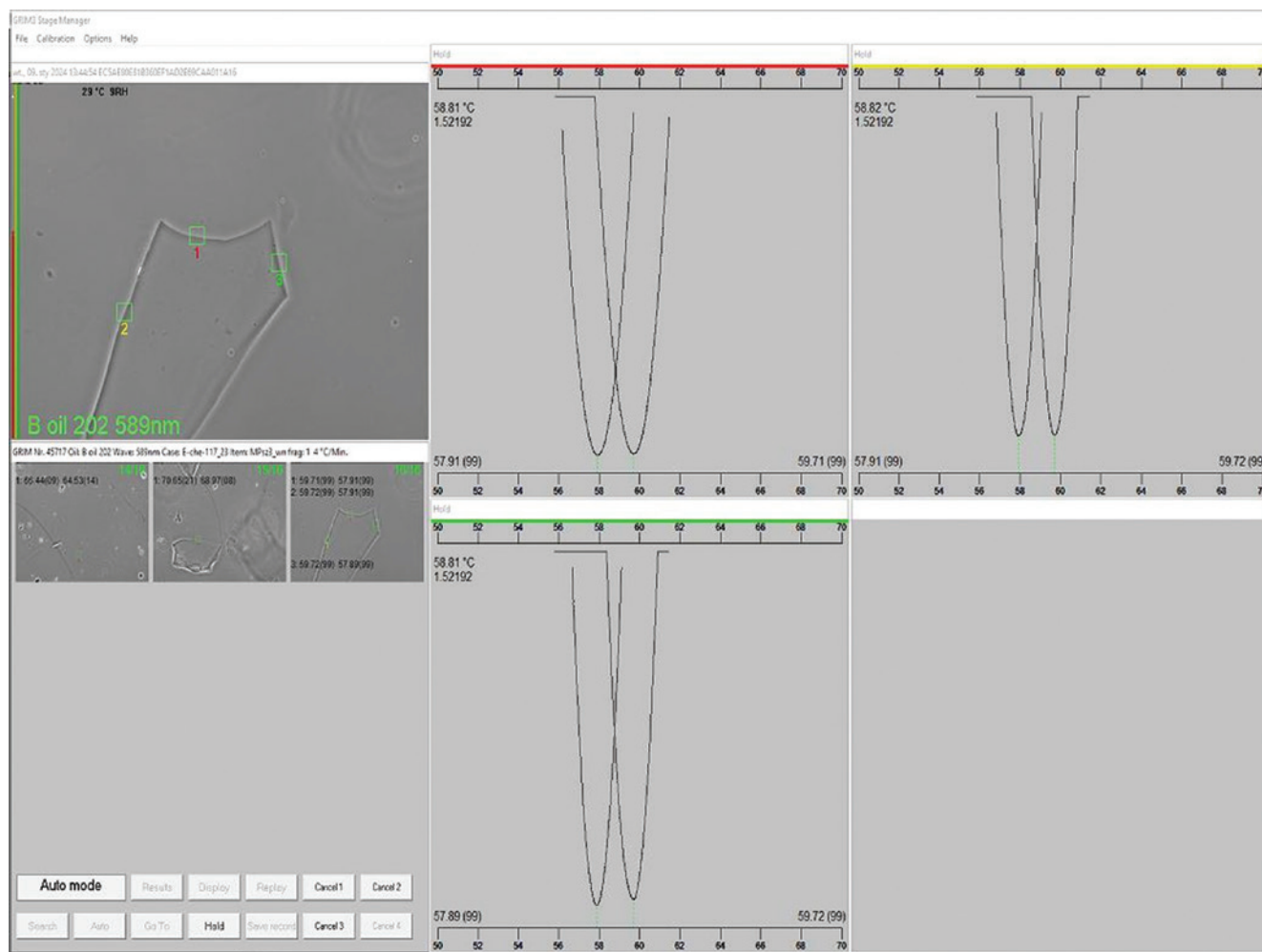
W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku również stosowano bezwzględna metodę termoimmersyjną do badań porównawczych szkieł, która opracowana została w Zakładzie Kryminalistyki Komendy Głównej Milicji Obywatelskiej. Badania przeprowadzano przy użyciu mikroskopu Boetiusa ze stolikiem grzewczym. Wyniki współczynnika załamania światła podawane były z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku [4].



Ryc. 11. Zestaw do badania współczynnika załamania światła GRIM III

Posługiwano się też względną metodą termoimmersyjną przy użyciu powyższego mikroskopu, w której stosowano ciecz immersyjną o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5241$. Oznaczano wówczas temperatury (w stopniach Celsjusza) zrównania współczynników załamania światła cieczy immersyjnej i badanych próbek. Otrzymane wyniki badań wskazywały, że temperatury zrównania się współczynników załamania światła części szkieł porównawczych i szkieł dowodowych różniły się mniej niż o 2°C (była to granica błędów) lub nie wykazywały różnic. Podobieństwo między śladami potwierdzano w badaniach metodą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej na spektrometrze QM – 905 firmy Finnigan [5].

Do badań porównawczych śladów w postaci szkieł wykorzystywano również wspomnianą wcześniej metodą spektralnej analizy emisyjnej, do której próbka szkła musiała być wcześniej starta na proszek (ok. 30 mg), zmieszana w proporcji 1:3 z grafitem, a następnie umieszczona w grafitowych elektrodach. Dalszy tok postępowania był tożsamy z opisaną wcześniej procedurą. Rzadko jednak zdarzała się tak duża ilość materiału dowodowego, aby można było zastosować tę metodę. Często odstępowano od badań, z uwagi na zbyt małą ilość materiału.



Ryc. 12, 13, 14. Wyniki z badań współczynnika załamania światła wykonanych przy użyciu systemu GRIM III

Przykładem bardzo specjalistycznej kompleksowej ekspertyzy kryminalistycznej obejmującej badania daktyloskopijne, fizyko-chemiczne i mechanoskopijne z lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia była sprawa kradzieży z włamaniem do Bazyliki Archikatedralnej w Gnieźnie, mającej miejsce w nocy z 19 na 20 marca 1986 roku. Zniszczono wówczas trumnę św. Wojciecha oraz korpus świętego. Materiał porównawczy zabezpieczono z elementów pozostałych na zniszczonej trumnie. Zabezpieczono również bryły srebra, które ujawniono w trakcie późniejszych działań dochodzeniowo-śledczych. Badaniom fizyko-chemicznym poddano również opiłki i drobiny metalu ujawnione w torbie należącej do sprawców oraz śrubę i opiłki zabezpieczone z trumny, próbki metalu pobrane z narzędzi, drobiny metalu ujawnione w kieszeniach odzieży podejrzanych. Badania składu pierwiastkowego wykonano przy użyciu fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej i spektralnej analizy emisyjnej. Urząd probierczy w Warszawie wykonał oznaczenia zawartości srebra metodą na kamieniu probierczym oraz klasyczną analizą ilościową. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że skład pierwiastkowy materiału dowodowego jest podobny do składu pierwiastkowego materiału porów-

nawczego. Badania kryminalistyczne dowodów rzeczowych zabezpieczonych w sprawie kradzieży z włamaniem do Bazyliki Archikatedralnej w Gnieźnie przyczyniły się do sformułowania aktu oskarżenia i uznania podejrzanych przez sąd za winnych [6].

Podsumowując, można stwierdzić, że metody i urządzenia wykorzystywane w badaniach kryminalistycznych mikrośladów w postaci metali i ich stopów oraz szkielek w przeszłości polskiej kryminalistyki były zaawansowane i nowoczesne w odniesieniu do metod i urządzeń wykorzystywanych w tym okresie na świecie. Zakład Kryminalistyki był dobrze wyposażony, pracowali tu najlepsi eksperci.

Obecnie, dzięki postępowi nauki urządzenia mają większą czułość i precyzję, są w większym zakresie zautomatyzowane, co pozwala przebadać większą ilość obiektów i wpływa na większą wydajność pracy. Elementem łączącym obie epoki jest czynnik ludzki. Teoretycznie obecnie udział człowieka jest mniejszy przez zautomatyzowanie wielu procesów, jednak w praktyce udział eksperta, wykazującego się spostrzegawczością, cierpliwością i spokojem był i jest niezbędny w badaniach kryminalistycznych śladów, jakimi są mikroślady w przeszłości i obecnie.

Bibliografia

1. Szymborska, K., (1987). Badania monet i innych dzieł sztuki w praktyce Zakładu Kryminalistyki KG MO. *Problemy Kryminalistyki*, nr 175(1), s. 52-72.
2. Wachowicz M., (2001). Analiza nieorganiczna w praktyce kryminalistycznej. Rozdział I - Spektralna analiza emisyjna, s. 12-17 *Zeszyt Metodyczny nr 10*. Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Głównej Policji.
3. Wachowicz, M., (2001). Analiza nieorganiczna w praktyce kryminalistycznej, Rozdział VI - Kamień probierczy, s. 47-59. *Zeszyt Metodyczny nr 10*. Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Głównej Policji.
4. Filochowski, E., Musiał A., (1974). Zidentyfikowanie pojazdu na podstawie odłamków szkła i lakieru. *Problemy Kryminalistyki*, nr 107(1), s. 106-109.
5. Marcinkowski, T., Pogodzińska P. (1983). Zastosowanie fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej do zbadania odłamków szkła wyjętych z uszkodzonej gałki ocznej. *Problemy Kryminalistyki*, nr 160(3), s. 262-265.
6. Szulc, Cz., (1986). Kompleksowa ekspertyza kryminalistyczna w sprawie kradzieży z włamaniem do Bazyliki Archikatedralnej w Gnieźnie. *Problemy Kryminalistyki*, nr 174(4), s. 531-546.