

ELEKTRONŲ PARAMAGNETINIO REZONANSO METODO TAIKYMAS

Raimundas Naktinis

Lietuvos policijos aptarnavimo paslaugų centras
Liepyno g. 7, LT–08108 Vilnius
Telefonas 271 98 99
Elektroninis paštas raimundas.naktinis@policija.lt

Pateikta 2005 m. birželio 30 d.

Parengta spausdinti 2005 m. lapkričio 3 d.

Pagrindinės sąvokos: EPR, elektronų paramagnetinis rezonansas, žvyras, klintis, dolomitas, teismo geologija, teismo ekspertizė.

S a n t r a u k a

Straipsnyje pateikti žvyro telkinio nustatymo taikant šiuolaikinį analizės metodą – elektronų paramagnetinį rezonansą (EPR) – originalių tyrimų rezultatai.

Tiriant nusikalstamas veikas susiduriama su įvairių objektų, medžiagų šaltinio nustatymo problema. Tokios medžiagos neretai gali būti tarpinė grandis tarp tiriamos įvykio vietos ir įtariamojo arba tam tikrų įrankių, transporto priemonių ir kitų objektų. Mūsų atlikti tyrimai išplečia žvyro (smėlio) ir kitų panašių objektų tyrimo galimybes. Tai gali tapti naujos ekspertinės tyrimo metodikos pagrindu ir gali būti naudojama teismo geologijoje.

Žvyro EPR spektras sumodeliuotas naudojant klinčių ir dolomitų dalelių mišinį. Šio spektro linijas rodo manganas, kuris į klinčių ir dolomitų gardeles pateko kaip natūrali priemaiša šiems mineralams formuojantis. EPR spektras priklauso ne tik nuo mangano (kaip priemaišos) kiekio, bet ir nuo to, kaip mangano jonai sąveikauja su magniu ir kalciumu. Priemaišius į žvyrą mangano druskos gaunama nauja (plati ir kitoje magnetinio lauko srityje) EPR linija, o buvusios linijos, kurias rodo manganas, esantis gardelėje, nepasikeičia. Pašalinti manganą iš gardelės galima tik cheminių reakcijų metu. Parengta matematinė metodika tinkama nustatyti, iš kurio telkinio (karjero) buvo paimtas nežinomu tapęs žvyras. Metodika pagrįsta euklidinių nuotolių skaičiavimu tarp atitinkamų EPR spektro komponentų. Tyrimui užtenka (atmetus didesnes kaip 2 mm skersmens daleles) apie 50–100 mg medžiagos.

Ištyrėme kelis šimtus iš įvairių Šiaurės Rytų Lietuvos laukų paimtų akmenų – kalcitų (klinčių bei dolomitų). Mangano jonai, įterpti į kristalines gardeles šių mineralų formavimosi metu (esant dideliam slėgiui ir aukštai temperatūrai), yra puikus nekintamas žymeklis, nusakantis mineralo savitumą. Tai atsispindi tirtų akmenų EPR spektruose. Tuo tarpu klinčių ir dolomitų, paimtų iš įvairių telkinių, atskeltų dalelių (skeveldrų, atplaišų) EPR spektrai labai skiriasi tiek forma, tiek intensyvumu (net keletą kartų). Vieno telkinio akmenų (dolomito arba klinties) EPR spektrai beveik sutampa. Todėl yra didelė tikimybė, kad bus teisingai įvertinta, nuo kurio telkinio akmens atplaiša yra atskelta. Šiam tyrimui užtenka 5–20 mg medžiagos.

Tiriant nusikaltimus ypatingą reikšmę turi specialių žinių panaudojimas. Atliekant nusikalstamų veikų tyrimą susiduriama su įvairių objektų, medžiagų šaltinio nustatymo problema. Šios medžiagos neretai gali būti tarpinė grandis tarp tiriamos įvykio vietos ir įtariamojo arba tam tikrų įrankių, transporto priemonių ir kitų objektų. Šiuolaikinis mokslas suteikia nusikaltimų tyrėjams labai daug galimybių, nes gamtos ir technikos mokslų atradimai leidžia instrumentiniais metodais tirti nedidelius me-

džiagų kiekius, užfiksuoti labai nežymius skirtumus ir pan. Kriminalistika ir teismo ekspertizė ne visada gali nedelsiant išnaudoti atsiradusias galimybes ir veiksmingai taikyti sukurtus tyrimo metodus. Vienas iš tokių tyrimo metodų – elektronų paramagnetinis rezonansas [1; 2]. Šis tyrimo metodas plačiai taikomas fizikiniuose, techniniuose, cheminiuose, biologiniuose ir kituose tyrimuose [3; 4].

EPR žinomas jau seniai (atrastas 1944 m.)¹. Atradus šį reiškinį buvo sukonstruoti pirmieji tokie principu veikiančys spektrometrai. Mūsų tyrimams buvo naudojamas serijinis vidutinio jautrumo spektrometras, veikiantis fiksuotu 10 GHz dažnio diapazonu [2]. Pavyzdžiai buvo dedami į 3 mm skersmens ampulę. Ampulė su tiriamu pavyzdžiu dedama į spektrometro sukuriama magnetinį lauką. Spektrometre vidinį etaloną įtaisėme taip, kad jo spektras būtų registruojamas šalia tiriamo objekto spektro. Spektrometras registravo 10 GHz dažnio elektromagnetinių bangų absorbciją priklausomai nuo to, kokio stiprumo magnetiniame lauke buvo objektas. Taip galima patikimai išmatuoti dalelių, turinčių nesuporintus elektronus (chemijoje – laisvųjų radikalų), santalką. EPR spektro signalo intensyvumą (kuris yra ne kas kita kaip paramagnetinių centrų koncentracijos rodiklis) pavyzdyje matuodavome signalo amplitudės ir vidinio etalono amplitudės santykiu, skaičiuojamu masės vienetui. Taip skaičiuoti teisinga, jei objektų linijų plotis nesiskiria. Jei skiriasi, reikia įvertinti linijų pločio skirtumus (dvigubo integravimo metodika). Žvyro paramagnetizmą įvertindavome matuodami EPR spektro šeštosios komponentės linijų A611, A612, A621, A622 ir A63 intensyvumą (amplitudes, tenkančias masės vienetui ir etalono vienetui).

Literatūroje ir ekspertinėje praktikoje gana gerai žinomi dirvožemio tyrimai. Amerikiečiai net išskyrė tokią mokslo sritį kaip teismo geologija [5]. Jų teigimu, nėra žemėje dviejų vienodų dirvų. Svarbu pagal tą pačią metodiką surinkti pavyzdžius ir teisingai aprašyti ir išanalizuoti didelio skaičiaus dalelių (pvz., dirvožemio) savybes. Federalinis tyrimų biuras (FTB) pradėjo kaupti dirvožemio pavyzdžius nuo 1935 m. [5; 6]. Esminė problema, su kuria susiduriama ekspertinėje praktikoje, yra ta, kad vieni dirvos pavyzdžiai patenka neįprastu būdu – nukrapštomai nuo batų, nuo purvasaugių, išimami iš plaukų ar panašiai, o kiti paimami pagal nustatytą metodiką.

Kad EPR metodas būtų taikomas tiriant dirvožemį, prieinamoje literatūroje aptikta nebuvo. Ankstesni mūsų darbai (taikant šiame straipsnyje aprašytą EPR metodą ir šiuo metodu veikiančią radiospektrometrą), skirti nustatyti, per kurį sklypą buvo eita (atliktas tokio tipo eksperimentas), tiriant prilipusią prie batų žemę, pasiteisino ir parodė, kad einame teisingu keliu [7; 8]. Registravome dirvožemio EPR spektrus ir ieškojome juose informatyvių (turinčių būdingų skirtumų) spektrinių linijų, grafiškai (o tai daug vaizdžiau) parodydavome statistinės analizės rezultatus. Visos 7 tyrimų serijos, skirtos nustatyti, kas per kurį sklypą ėjo, buvo sėkmingos [8]. Tai buvo bandomieji darbai siekiant išsiaiškinti, ar verta pradėti platesnius tyrimus teismo geologijoje taikant EPR metodą².

¹ EPR reiškinys skirtas paramagnetinėms ir feromagnetinėms dalelėms tirti. Apibūdinsime esminius šio metodo bruožus. Lengviausia įsivaizduoti, kas nutiks turinčioms po vieną nesuporintą elektroną dalelėms, patekusioms į išorinį magnetinį lauką. Primename kvantinės mechanikos taisyklę: magnetiniame lauke dalelė gali būti tik tokios būsenos, kad kvantiniai skaičiai, aprašantys jos magnetizmą, skirtųsi ne mažiau kaip vienetu. Nesuporinto elektrono magnetines savybes aprašančio sukinių kvantinio skaičiaus (trumpiau – sukinių) didumas kvantinio magnetizmo vienetais yra 1/2. Todėl magnetiniame lauke toks elektronas, būdamas nepriklausomas nuo kitų dalelės parametru, galės būti dviejų būsenų, kurių sukiniai magnetinio lauko atžvilgiu bus +1/2 ir -1/2. Skirtumas tarp šių būsenų energijų proporcingas magnetinio lauko stiprumui: $W=g\beta H$; čia W – skirtumas tarp energetinių lygių, β – kvantinis magnetinio momento vienetas (Boro magnetonas), kuris SI sistemoje lygus $eh/4\pi m$ (e – elektrono krūvis, h – Planko konstanta, $\pi=3,1416$ (konstanta), m – elektrono masė), H – magnetinio lauko dydis, g – koeficientas (tai ne laisvo kritimo žemėje pagreitis), parodantis, kiek tas nesuporintas elektronas yra laisvas (tai yra parodo sukinių sąveiką su kitais elektronais ir jų orbitomis). Kuo stipresnis magnetinis laukas, tuo didesnis skirtumas tarp energetinių lygių [1; 2].

Veikiant pavyzdį aukšto dažnio lauku (tiksliau – magnetine jo komponente), nesuporintas elektronas (tik tokie reaguoja į išorinį magnetinį lauką) iš būsenos, kuriai būdinga mažesnė energija, pereis į kitą būseną (didesnės energijos). Tai įvyks tik tada, kai tiekiamas labai aukšto dažnio (SAD) energijos kvantas $h\nu$ (h – Planko konstanta, ν – dažnis) atitiks tų būsenų, kurių yra nesuporinti elektronai, energijų skirtumą W . Šį energijų skirtumą galime keisti keisdami išorinio magnetinio lauko, kuriame yra tiriamasis pavyzdys, stiprumą. Kadangi paprastai magnetinis laukas, kurio stiprumą reikės keisti, kuriamas leidžiant srovę per ritę, tai iš lėto keisti srovės stiprumą nesudėtinga. Kai bus pasiektas toks magnetinio lauko stiprumas H , kad galios lygybė $h\nu=g\beta H$, labai aukšto dažnio energija bus absorbuojama tuo labiau, kuo daugiau pavyzdyje yra paramagnetinių dalelių. Kitais žodžiais sakant, EPR tai yra toks reiškinys, kai labai aukšto dažnio bangų energija yra absorbuojama tam tikro stiprumo magnetiniuose laukuose. Galima ir kitaip pasakyti: pavyzdys turi būti magnetiniame lauke ir turi būti švitinamas SAD bangomis [1; 2].

² Ankstesnis geologijos mėginimas kartu su Geologijos instituto mokslininkais taikyti šį fizikinį metodą stratigrafiškai suskirstant apatinio triaso uolienas Vakarų Lietuvoje [9]. Vakarų Lietuvos apatinio triaso uolienų stratigrafija iki šiol nėra tiksliai ir vienodai suskirstyta. Nors šia tema atlikta ir paskelbta nemažai darbų, tačiau nėra bendros nuomonės dėl margaspalvio triaso nuogulų stratigrafinio suskirstymo. Tyrimus sunkina tai, kad molingose margaspalvėse triaso uolienose beveik nėra būdingų faunos ir floros radinių, kurie leistų patikimai datuoti šių uolienų amžių. Vieni iš modernesnių tyrimų – paleomagnetiniai tyrimai. Bet tokio pobūdžio tyrimai atliekami užsienyje ir yra gana brangūs. Todėl buvo pabandyta šio pobūdžio tyrimams pritaikyti gana patikimą EPR tyrimo metodą. Tai pasiteisino [9].

Šio darbo tikslas buvo ištirti įvairių Lietuvos žvyro telkinių paramagnetines savybes taikant EPR tyrimo metodą ir nustatyti, kiek tai naudinga teismo geologijai ar teismo ekspertizei.

Anot geologų, pagal dalelių dydį molį sudaro santykinai mažiausio skersmens dalelės, smėlį santykinai vidutinio didumo dalelės, o žvyras – tai smėlio ir įvairaus dydžio akmenukų mišinys (kitai sakant, atitinkamai nusijojus žvyrą lieka smėlis ir skirtingo dydžio akmenukai). Literatūroje ir ekspertinėje praktikoje mažai kalbama apie žvyro (smėlio) tyrimo galimybes, nes šių objektų savybės yra gana tipiškos (žvyro (smėlio) cheminė sudėtis nepasižymi ypatinga įvairove) ir neturi pakankamai specifinių bruožų, kurie leistų diferencijuoti ir nustatyti šių medžiagų šaltinį. Žvyro (smėlio) analizės EPR metodu teismo ekspertiniams tikslams, nagrinėjant prieinamą literatūrą, nebuvo aptikta. Literatūroje neaptikome net pačių žvyro EPR spektrų. Fizikai daugiausia domėjosi grynais mineralais [10; 11], jų struktūros patikslinimu.

Žemės plutos formavimosi metu vykę geologiniai procesai turėjo įtakos įvairioms besiformuojančių uolienu savybėms (tarp jų ir paramagnetinėms). Šie procesai vyko dėl aukštos temperatūros, didelio slėgio ir kitų veiksnių. Tai ne tuo pačiu metu įvairiose vietovėse sudarė skirtingas sąlygas mangano jonams patekti į besiformuojančias klinčių ir dolomitų (žvyro sudedamųjų dalių) gardeles. Tačiau EPR spektras priklauso ne tik nuo mangano, kaip priemaišos, kiekio, bet ir nuo to, kaip mangano jonai sąveikauja su magniu bei kalciumu [10; 11]. Neteko girdėti, kad normaliomis gamtinėmis (ar ūkinės veiklos) sąlygomis manganas patektų į šių mineralų gardeles, o pašalinti jį galima tik cheminių reakcijų metu. Dolomito tabletėse, kurių jei norėdami papildyti savo organizmą magniu nusipirksite vaistinėje, mangano nėra, nes jis iš čia pašalintas chemiškai. EPR spektro šios tabletės nerodo.

Manydami, kad žvyro (smėlio) geologinis formavimosi procesas skirtingose vietovėse galėjo turėti tam tikrų ypatumų, nutarėme atlikti eksperimentą ir panaudoti EPR metodą tirdami žvyrą (ir jo sudėtines dalis). Norėjome išsiaiškinti, kiek tiksliai, ištyrus EPR metodu, galima aprašyti žvyrą, paimtą iš įvairių telkinių, ir atsakyti į klausimą, kuris žvyro pavyzdys, iš kurio telkinio buvo paimtas. Siekėme nustatyti, kuris klinties ar dolomito pavyzdys atskeltas nuo tam tikro akmens. Eksperimentui žvyro pavyzdžių (apie 200 ml) buvo imama iš telkinių Šiaurės Rytų Lietuvoje (nes literatūroje aptikome geologų išvada, kad šiame regione žvyro savybės priklauso nuo klinčių ir dolomito dalelių santykio [12]), eksploatuojamų kelininkų, melioratorių, komunalinio ūkio tarnybų, taip pat iš mažų telkinių, iš kurių savo reikmėms smėlį ima (sijodami žvyrą) pavieniai asmenys. Buvo tiriami nežinomo žvyro pavyzdžiai siekiant nustatyti, iš kurio telkinio jie galėtų būti paimti.

Žvyrą sijojome, skirstėme į frakcijas pagal dalelių dydį: A frakcija – kai D (dalelių skersmuo) $< 0,4$ mm, B frakcija – kai $0,4 < D < 0,8$ mm, C frakcija – kai $0,8 < D < 2,0$ mm, E frakcijos $D > 2,0$ mm. Nemagnetinių dalelių daugiausia rasta A frakcijoje. Didėjant dalelių masei mažėja jų skaičius ampulėje (nes kiekvieną kartą buvo imamas toks pat tūris) ir mažėja tikimybė, kad atsitiktinai bus paimta daugiau panašių žvyro dalelių. Todėl C ir E frakcijų dalelės tolesniems tyrimams netinkamos, nes davė daugiau skirtingų rezultatų. Kitaip reiktų didinti lygiagrečių matavimų skaičių. A frakcijos spektrai silpniesni, nes čia daugiau nemagnetinių dalelių. Bet norint įvertinti paramagnetizmą labai svarbus ir šis veiksnys. Todėl ėmėme A ir B frakcijų daleles kartu. Reikėjo tik atsijoti daleles, didesnes negu 0,8 mm.

Įvertinome ir tai, kad nusijotas žvyras – tai birus produktas, kad ilgiau pastovėjęs mėgintuvėlyje ar išpiltas ant padėklo jis papildomai frakcionuojasi, nes vienos dalelės geriau nubyra arba pasislenka negu kitos. Todėl, prieš suberiant į EPR ampulę, imtis buvo gerai sumaišoma.

Kai užregistravome žvyro dalelių EPR spektrą, paaiškėjo, kad jis tik vietomis sutampa su dirvožemio ar molio [7; 9] spektrais. Kai kuriuose smėlio pavyzdėliuose EPR aparatūra kambario temperatūroje¹ spektro visai neregistravo arba registruodavo tik silpną laisvųjų elektronų rezonanso signalą. Tai rodė, kad šio smėlio sudėtyje nebuvo uolienu dalelių, gardelėje turinčių mangano (arba geležies). Nustatyta taip pat, kad grynas smėlis (silicio dioksidas) EPR spektro kambario temperatūroje nerodo. Tokie pavyzdžiai toliau netirti. Dirbama buvo tik su tais pavyzdžiais (žvyru ar smėlio mišiniais), kurių spektrą kambario temperatūroje EPR aparatūra registravo.

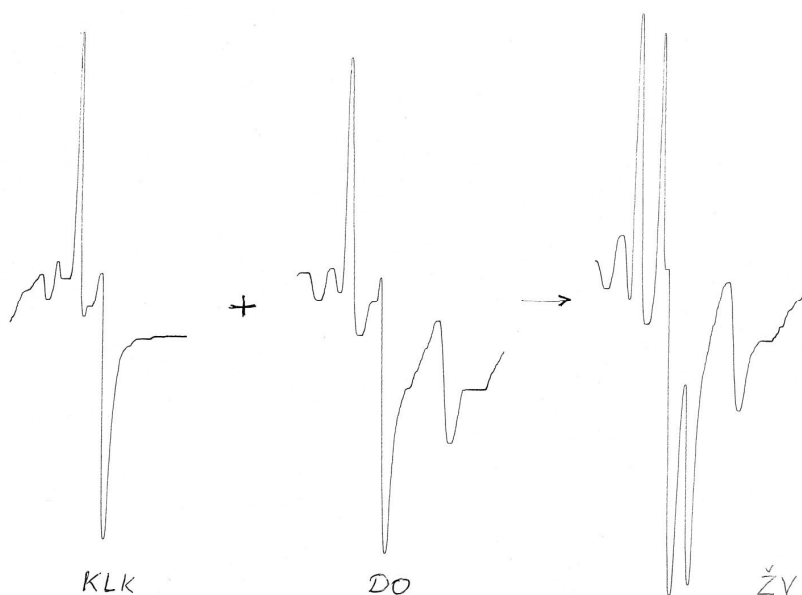
Lygindami molio tyrimų rezultatus supratome, kad daugiausia žvyro magnetizmą sukelia feromagnetinės dalelės, patekusios vykstant geologiniams procesams arba susidarantioms kaip bakterijų, kai šios naudoja geležies jonus veiklos, rezultatas [13]. EPR spektrometru registruojant paramagnetines (t. y. silpnasnes magnetines) žvyro savybes, į pavyzdėlį patekusi feromagnetinė dalelė sukelia stiprų rezonansinį efektą, sunkiai išmatuojamą mūsų turimo tipo spektrometru. Taigi feromagnetinį

¹ Tokiu atveju tyrimo taikymas tampa paprastesnis ir tiriamiems pavyzdžiams nereikia sukurti papildomų temperatūros sąlygų. Be to, pavyzdžius ir objektus galima saugoti kambario temperatūroje ilgą laiką, o EPR aparatas pritaikytas dirbti tokiomis sąlygomis.

poveikį žvyro magnetizmui galima buvo įvertinti tik labai apytikriai (kokybiškai), t. y. nurodyti, kuri dalis pavyzdėlių turėjo feromagnetines daleles. Bet ir tai tam tikrais atvejais gali būti vertinga, nes sužinome, kiek pavyzdyje paplitusios feromagnetinių dalelių. Mums pavyko teisingai nustatyti žvyro telkinius iš jo paramagnetinių savybių. Feromagnetizmo nebuvo būtina tirti.

Žvyro EPR spektras tik bendrais bruožais panašus į klinčių arba dolomito spektrus. Visiems jiems būdinga tik 6 beveik vienodo intensyvumo linijos (esant skirtingoms magnetinio lauko vėrtėms). Tai būdinga divalenčio mangano jonams, esantiems čia kaip priemaišai (tos 6 grupės linijų atsiranda dėl to, kad nesuporintas elektronas skrieja apie mangano branduolį, kuris taip pat yra paramagnetiškas). Klintys – tai kalcio karbonatas, o dolomitai – kalcio ir magnio karbonatas. Smarkiai atskiesti divalenčio mangano jonai vienur yra veikiami tik kalcio, kitur kalcio ir magnio, dėl to spektrai ir skirtingi (3 pav.) – manganas čia pateko formuojantis šiems mineralams geocheminių procesų metu (esant aukštai temperatūrai ir dideliui slėgiui). Taigi divalenčio mangano jonai – tai labai stabili šių mineralų priemaiša (intarpas). Jei į nusijoto žvyro frakciją smėlį įbertume kokios nors mangano druskos ir gerai išmaišytume, gautume naują (plačią ir ties kitom magnetinio lauko vėrtėm) EPR liniją, o buvusios linijos nepasikeistų. Tai labai svarbu, nes būtent mangano, sąveikaujančio (fiziškai) su kitais cheminiais elementais kristalinėje gardelėje, kiekvieno pavyzdžio spektras yra būdingas – pagal jį galima spręsti priskyrimo telkiniui ar mineralui užduotį. Mangano kiekis gardelėje bėgant laikui nesikeičia. Todėl nieko stebėtino, kad atsitiktinai iš Šiaurės Rytų Lietuvos laukų (iš skirtingų telkinių) paimtų kalcitų registravome apie 70 skirtingų EPR spektrų. Tačiau to paties akmens įvairių vietų spektrai nesikeitė.

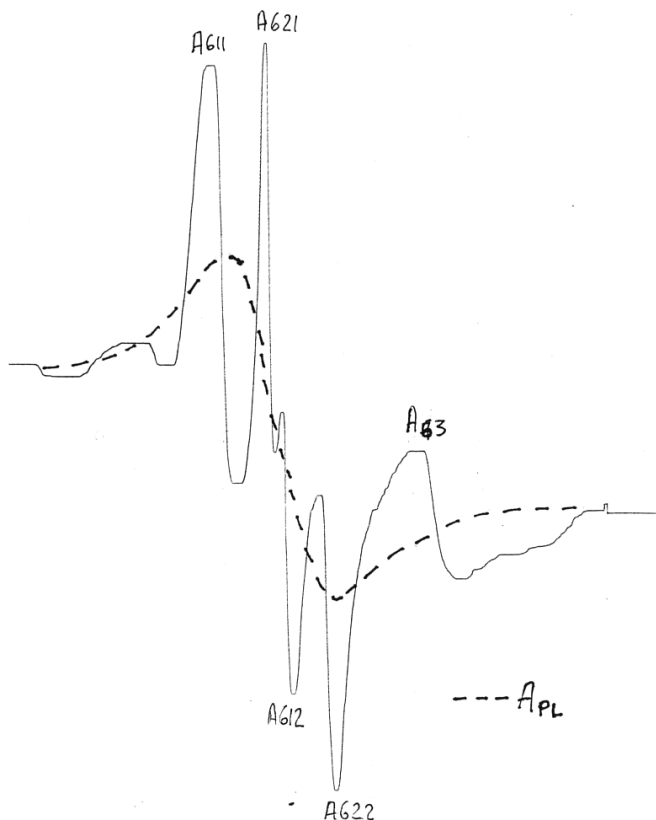
O koks bus EPR spektras, jei tirsime šių rūšių daleles kartu? Ir šiuo atveju pamatėme, kad žvyro EPR signalą galima sumodeliuoti vienu metu registruojant skirtingų kalcitų (klinčių ir dolomito) daleles. Žvyru būdingą spektrą gauname įdėję į rezonatorių pavyzdį iš maždaug vienodos masės klinčių ir dolomitų dalelių. Jei masių santykis būtų kitas, spektras keistųsi, bet vis tiek išliktų būdingas žvyru (1 pav.). Iš literatūros žinoma, kad geriausiai smulkesnės linijos atsiskiria šeštojoje komponentėje [10], todėl tirdami žvyrą registravome tik tą šeštąją komponentę.



1 pav. Mechaninis klinties (KLK) ir dolomito (DO) dalelių mišinio spektras pagal spektro intensyvumą ir linijų išsidėstymą labai panašus į žvyro (ŽV) spektrą. (Čia parodytos tik šeštosios EPR spektro komponentės linijos.)

Jeigu lyginant žvyro, paimto iš įvairių telkinių, skirtumus pririnktų nustatyti, kokią dalį sudaro klinčių ir kokią dolomitų dalelės, kurios vizualiai ir mikroskopiškai beveik nesiskiria, cheminis tyrimas truktų ilgai. O taikant EPR metodą mineralų santykį, remiantis spektro linijų intensyvumo santykiu, galima nustatyti jau po kelių minučių. Įdomiausia, kad dvi siauros komponentės klintyje ir dvi siauros kairiosios komponentės dolomite atsiranda ne to paties stiprumo magnetiniame lauke, todėl jos ne-

sumuojamos. T. y. dvi linijos rodanti klintis ir tris linijas rodantis dolomitas, sudėti kartu, rodo penkių linijų spektrą – kaip ir žvyras. Nesunku numatyti, kad šios penkios linijos suteikia daug informacijos apie žvyro telkinio ypatybes. Dar lėčiau skleidžiant magnetinį lauką, divalenčio mangano jonų hipersmulkiosios struktūros šeštojoje EPR komponentėje, be minėtų penkių linijų, išryškėja dar viena, gerokai platesnė (A_{PL} – platis signalas (vidurkis) (2 pav.). Ją rodo divalenčio mangano jonai, kai jų koncentracija didesnė ir jie sąveikauja tarpusavyje.



2 pav. Divalenčio mangano jonų šeštosios komponentės EPR spektro linijos, registruojamos žvyro dalelėse (iš viso apie 100 mg). (Čia neparodytas dėl feromagnetinių dalelių atsirandęs papildomas spektras.)

Kokią įvairovę aptikome besidomėdami laukuose išbarstytais kalcitais (t. y. klintimis ir dolomitais)? Tirdami iš kiekvieno lauko po 60–80 atsitiktinai paimtų akmenų (kalcių) pastebėjome, kad dažniausiai buvo randami trijų tipų (pagal EPR spektro pobūdį) akmenys (a, b ir c; d – rečiau aptinkamas tipas) [7].

1 lentelė. Kiek ir kokio tipo spektrų proc. rasta įvairių vietovių kalcituose

Kur / tipas	a	b	c	d	Kiek iširta vnt.
GAR	28	56	7	9	86
BUO	5	55	29	11	65
KUB	12	63	16	9	82
TAU	28	40	15	17	53
SAL	24	47	26	3	85

Matyti, kad kalcitai netolygiai pasiskirstę Lietuvoje. Kadangi didelę dalį žvyro (ar mëlmo mišinio) dalelių sudaro susmulkinti kalcitai, galima tikėtis atskiruose telkiniuose aptikti ir skirtingų žvyro spektrų.



3 pav. Klinčių (a) ir dolomitų (b1 ir b2) EPR spektrai skiriasi. Čia jie parodyti beveik vienodų amplitudžių. Tikrovėje jos gali skirtis keletą kartų. Tai labai palengvina akmens skeveldros atpažinimą. Tyrimui užtenka 5–20 mg masės atplaišos.

Ištyrus didesnių objektų skaičių iš įvairių telkinių nustatyta, kad jų spektrai skiriasi, t. y. pagal divalentį manganą vienas dolomitas nelygus kitam dolomitui, o klintis klinčiai. Skirtingų akmenų skeveldros pagal paramagnetizmą, kaip nustatėme, gali skirtis net 10–15 kartų. Taigi geocheminiame katile kalcitai buvo „išvirti“ su didelėse ribose besikeičiančiais divalenčio mangano jonų kiekiais. Įterpti divalenčio mangano jonai taip ir lieka ilgam laikui. Tad EPR tyrimas leidžia greitai atsakyti, nuo kurio akmens yra atskilusi rasta skeveldra.

Šiandieninėje kriminalistikoje arba teismo ekspertizėje be statistikos dažniausiai neapsieinama. Kadangi spektro parametrų yra daug, reikėjo taikyti kokį nors matematinį informacijos apdorojimo modelį. Taikydami šiuolaikinius, modernius matematikos priskyrimo uždavinių sprendimo metodus (pvz., MLP – *multilayer perceptron*) mes nieko naujo nepasiekėme. Visiškai užtenka klasikinių matematinės statistikos metodų, suprantamų daugeliui. Lygindami atskirų telkinių smėlį, informaciją, gautą pagal šiuos parametrus, sujungėme skaičiuodami euklidinį nuotolį (EN) tarp EPR spektrų. EN skaičiavime imdami atitinkamas spektrų komponentes pagal matematikos žinyuose nurodytas formules. Kadangi tarp didesnio intensyvumo spektro linijų gaunamas didesnis euklidinis nuotolis, o visos spektro komponentės vienodai svarbios, visas redukuodavome priartindami prie to paties vidurkio. Antroje lentelėje parodyti EN, gauti iš EPR spektrų, tarp nežinomo žvyro pavyzdžių (prie šio žvyro, kaip nežinia iš kurio telkinio paimto, prirašytas X) ir žinomo žvyro iš telkinių skaičiavimo rezultatai.

Euklidiniai nuotoliai (EN) tarp žvyro iš įvairių objektų (Ob) spektrų. X – nežinia iš kurio karjero paimtas žvyras. Pavyzdžiui, XSAT reikia suprasti taip: X reiškia, kad tai nežinomas žvyro pavyzdys paimtas iš žvyro krūvos tam tikroje vietovėje, SAT – vietovė (Satkūnai). KAD4 – tai žvyras iš Kadarų karjero ketvirtos duobės. Nežinomo žvyro (X) buvo 9 pavyzdžiai, o galimų telkinių – 15 (maždaug 5 x 8 km plote).

Kuo mažesnis EN, tuo artimesni savo prigimtimi tie du objektai.

Iš 2-os lentelės pirmos skilties matome, kad visi X yra artimi XSAT. Jo atžvilgiu skaičiavome spektrų euklidinius nuotolius (t.y. panašumą). Tai rodo, kad beveik visi X (išskyrus galbūt XSEM, XKUB, XAG) yra paimti iš to paties telkinio (PAR), su kuriuo EN yra nedidelis ir jis yra tarp X. Tai gali

būti PAR7 (7-oji duobė) arba PAR9 (PAR telkinio 9 duobė). Kai atskaitos pradžia imame XZIO (5 skiltis), aiškėja, kad X paimtas iš PAR7.

2 lentelė. Euklidiniai nuotoliai EN, gauti iš EPR spektrų.

	1		2		3		4		5
EN	Ob	EN	Ob	EN		EN	Ob	EN	Ob
	XSAT		PAR12		PAR9		DUK2		xZIO
0,8	XSILG	1,5	KAD4	1,5	XSILG	1,9	GLU3	0,9	PAR7
0,8	PAR7	1,7	XAG	1,6	XSAT	1,9	LAU	1,3	XSAT
1,3	XZIO	1,7	XSEM	2,1	PAR7	2,1	SEM4	1,6	XSILG
1,6	PAR9	1,8	XKUB	2,3	XZVIR	2,3	DUK1	2,1	XPAm
1,8	XPAP	2,1	XZVIR	2,3	XPAP	2,4	KUB3	2,2	XPAP
1,8	XZVIR	2,1	KAD3	2,4	XSEM	2,6	GA	2,2	XZVIR
2,2	XPAPm	2,1	SEM4	2,5	KAD4	2,8	XAG	2,6	PAR10
2,2	KAD4	2,2	KUB3	2,6	KAD3	3,4	KAD3	2,8	KAD4
2,5	PAR10	2,2	XPAP	2,8	XZIO	3,7	XSEM	2,8	PAR9
2,7	XSEM	2,3	PAR10	3,1	XPAm	4,0	PAR12	3,0	XKUB
2,9	XKUB	2,5	GLU3	3,3	PAR10	4,3	KAD4	3,5	XSEM
3,1	KAD3	2,5	GA	3,4	PAR12	4,5	XPAP	4,0	KAD3
3,5	PAR12	2,7	LAU	3,5	GA	4,7	XKUB	4,0	PAR12
3,8	XAG	2,7	DUK1	3,6	XKUB	5,1	XPAm	4,1	XAG
4,1	GA	2,8	XSILG	3,7	KUB3	5,3	XZVIR	4,8	PAR11
4,2	KUB3	2,9	PAR6	4,0	XAG	5,6	XSILG	4,8	GA
4,4	LAU	3,4	PAR9	4,1	LAU	5,7	PAR6	4,9	KUB3
4,7	GLU3	3,5	XSAT	4,2	GLU3	5,7	PAR10	5,0	LAU
5,1	SEM4	4,0	DUK2	4,7	SEM4	6,0	PAR9	5,4	GLU3
5,3	PAR11	4,0	XZIO	5,8	DUK1	6,2	XSAT	5,6	SEM4
5,8	DUK1	4,0	PAR7	5,9	PAR6	6,6	PAR7	6,0	PAR6
5,8	PAR6	8,5	PAR11	6,0	DUK2	6,7	XZIO	6,1	DUK1
6,2	DUK2			6,0	PAR11	11	PAR11	6,7	DUK2

Skaičiuodami EN nuo PAR12 (2 skiltis) matome, kad arčiausiai yra XAG, XSEM, X KUB. Taigi šioje vietovėje žvyras atvežtas iš to paties telkinio PAR, tik iš kitos (12) duobės. Kad atsakymas teisingas, patvirtina ir tai, jog šios trys vietovės (KUB, SEM ir AG) yra netoli PAR (daug arčiau negu, pvz., telkinys KAD), prie to paties vieškelio. Kelis kartus tikrinome, ar negali būti taip, kad kurie nors X atvežti iš kitų telkinių, pvz., iš DUK2 (4 kolona). Gavome, kad X yra gana toli nuo DUK2. Aišku, kad nežinomas žvyras atvežtas tikrai ne iš šio telkinio. Taigi taikant EN skaičiavimo metodiką galima buvo nustatyti, iš kurio telkinio (būtent iš PAR) atvežtas nežinomas žvyras.

Išvados

1. Žvyro EPR spektro linijas rodo klinčių ir dolomitų dalelės. Šias linijas rodo divalentis manganas, kuris į klinčių ir dolomitų gardeles pateko kaip natūrali priemaiša. Žvyro spektras sumodeliuotas naudojant klinčių ir dolomitų daleles.

2. Normaliomis gamtinėmis (arba ūkinės veiklos) sąlygomis divalentis manganas į klinčių ir dolomitų gardeles nepatenka. Čia jis patenka vykstant geologiniams procesams (dėl aukštos temperatūros, didelio slėgio ir pan.), kai šios uolienos formavosi. Primaišius į nusijoto žvyro frakciją – smėlį mangano druskos gaunama nauja (plati ir ties kitom magnetinio lauko vertėm) EPR linija, o buvusios linijos nesikeičia.

3. Taikant EPR metodą galima sėkmingai nustatyti, iš kurio žvyro telkinio (karjero) buvo paimtas pavyzdys. Tyrimui reikia (pašalinus didesnes kaip 2 mm skersmens daleles) apie 50–100 mg medžiagos.

4. Žvyro telkiniui, iš kurio buvo paimtas tiriamasis pavyzdys, atpažinti sėkmingai pritaikyta euklidinių nuotolių skaičiavimo iš EPR spektrų metodika.

5. Taikant EPR metodą gana patikimai galima nustatyti, nuo kurio konkretaus klinties ar dolomito akmens atskelta skeveldra. Tai padaryti padeda didelė šių uolienų gardelėse esančio mangano

sąryšių įvairovė (nustatoma EPR metodu) su kitais gardelėje esančiais jonais. Tyrimui užtenka 5–20 mg skeveldrų nuo klinčių arba dolomitų akmenų.



LITERATŪRA

1. **Altšuler S. A., Козырев Б. М.** Электронный парамагнитный резонанс. – Москва, 1961.
2. **Lou B.** Парамагнитный резонанс в твердых телах. – Москва, 1962.
3. **Carrington A., McLachlan A. D.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. – New York, London, 1967.
4. **Biological Applications of Electron Spin Resonance.** Edited by H. M. Swartz. – New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
5. **Murray R.** Evidence from the Earth – forensic geology and criminal investigation. – Mountain Press publishing company, 2004.
6. **Murray R., Tedrow J.** Secrets hidden in soil. – Rutgers university Press, 1975.
7. **Naktinis R., Ivaška V., Katinas V.** Karbonatų ir dirvožemio EPR spektrų įvairovė. Taikomoji fizika // Konferencijos pranešimų medžiaga. – Kaunas: Technologija, 2000.
8. **Naktinis R.** Aplinkos objektų magnetinių savybių tyrimas atskleidžiant nusikaltimus // Jurisprudencija. 1999. T. 14 (6).
9. **Katinas V., Naktinis R.** Apatinio triaso uolienų stratigrafinis suskirstymas Vakarų Lietuvoje elektronų paramagnetiniu rezonansu // Geologija. 2002. Nr. 39.
10. **Wildeman T. R.** The distribution of Mn(++) in same carbonates by EPR. Chem. Geol., 1969/1970, 5.
11. **Schindler P., Ghose S.** Electron paramagnetic resonance of Mn(++) in dolomite and magnesite. Am. Mineral., 1970, 55, 1889–1896.
12. **Linčius A.** Lietuvos gelmių lobiai. – Vilnius, 1972.
13. **Верховцева Н. Ф., Филина Н. Ю., Бабанин В. Ф., Пухов Д. Е.** Биогенез магнитоупорядоченных соединений железа в культуре агуаспирилум sp. Биофизика, 1999. Но. 44.



Gravel Mine Detection Using Electron Paramagnetic Resonance Method

Raimundas Naktinis

Lithuanian Police Maintenance Facilities Centre

Keywords: *EPR, electron paramagnetic resonance, gravel, limestone, dolomite, forensic geology, forensic expertise.*

SUMMARY

The article describes the results of the original investigations of the gravel mine detection using the modern analysis method – electron paramagnetic resonance (EPR). In the investigation of the criminal offences the problem of the detection of the substances source of different objects is faced. Very often such substances could be an intermediate link between the crime scene investigated and a suspect or some kind of tools, transport means or other objects. The investigations executed broaden the investigation possibilities of gravel (sand) and the similar objects. This could be the basis for a new expertise investigation method and to serve for the forensic geology.

The gravel EPR spectrum is modeled using the limestone and dolomite parts mixture. The lines of this spectrum are given by manganese, which got in to the limestone and dolomite grating as a natural impurity in the process of their formation. EPR spectrum depends not only on manganese (as impurity) but also how manganese ions interact with magnesium and calcium. Having admixed gravel with manganese salt a new EPR line is made (wide and in other magnetic field sphere) and former lines, which are given by magnesium being in the gravel do not change. To remove magnesium from the grating is possible only during the chemical reactions.

The mathematic methodology is prepared which is suitable to determine from which mine (quarry) the unknown gravel was taken. The methodology is based on the counteracting of euclid distance between the appropriate EPR spectrum components. For the investigation is enough to have 50–100 mg of the substance (eliminating bigger than 2 mm of diameter parts).

We have investigated about several hundred stones– tiff (limestone and dolomite) from different fields in the North East Lithuania. Manganese ions inserted into crystal gratings during the formation process of these minerals (where there were high pressure and temperature) is comfortable and stabile marker in describing peculiarity of the mineral. This is reflected in their EPR spectrum. Whereas, EPR spectrum of the severe parts of limestone and dolomite stones, taken from different mines, differ very much in form and intensity (even several times). EPR spectrum of the stones (dolomite or limestone) taken from one mine in fact are coincident. Thus, there is a great probability that the identification from which mine the stone spall is taken will be proper. For this investigation it is enough to have 5–20 mg of the substance.

