

## SEM-EDX STUDY OF INORGANIC GUNSHOT RESIDUES FROM MAKAROV 9 MM AMMUNITION

Zuzanna BROŹEK-MUCHA

*Institute of Forensic Research, Cracow*

**ABSTRACT:** Selected aspects of examinations of inorganic gunshot residues arising from use of P-64 or P-83 pistols and Makarov 9 mm ammunition are presented in the work. The subjects of the study were: seven sets of samples collected from shooters' hands directly after performing various numbers of experimental shots, with the use of different self-adhesive materials; and three sets of evidence material concerning gunshot cases examined in the Institute of Forensic Research, Cracow. All the samples were analysed with the SEM-EDX method using an automated program of searching for defined features. The total number of particles found was different for each of the studied sample sets. However, for each set a similarity in proportions of numbers of particles of certain elemental contents was observed. It was found that, among the entire population of particles originating from the primer, the most numerous group was that of indicative antimony particles, whereas unique Pb-Sb-Ba particles occurred in very small numbers. These facts should be taken into account when formulating an expert report in cases of finding only indicative particles. It has been proposed that in such cases conclusions should be drawn with the use of a probability scale. Repeatability of the results obtained for the experimental samples as well as their similarity to the selected evidence samples was checked by means of non-parametric statistical methods: *R*-Spearman and  $\tau$ -Kendall rank correlation coefficients.

**KEY WORDS:** Gunshot residues (GSR)/Cartridge discharge residues (CDR); SEM-EDX; Non-parametric statistical methods; *R*-Spearman rank correlation coefficient;  $\tau$ -Kendall rank correlation coefficient.

*Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. XLI, 2000, 62–86*  
*Received 30 March 2000; accepted 8 May 2000*

### INTRODUCTION

In cases of crimes committed with the use of fire arms, research for forensic purposes is performed by experts of ballistics and criminalistic physicochemical examinations. Ballistics deals with the processes that a cartridge undergoes inside the barrel of a firearm, the trajectory of the projectile, and transformation of the kinetic energy of a projectile into other types of energy while hitting the target [13]. Physicochemical examination of gunshot residues, also called chemical ballistics, is helpful, e.g. in identification of dam-

ages and injuries caused by the use of firearms (indicating the entrance and exit of projectile), estimation of the shooting distance and also establishing whether a given person has used a firearm [5, 9, 19, 20].

Gunshot residues (GSR), also called cartridge discharge residues (CDR), are organic and inorganic. Organic residues originate from the propellant: unburned and partially burned gun powder particles, some products of their transformation and also particles of lubricants. Inorganic residues, mostly metallic, originate from the primer as well as from metallic parts of the cartridge and the weapon itself. Among them only particles originating from the primer reveal specific elemental content and characteristic morphology: regular or distorted spheres of linear dimension of micrometers. Their morphology is an effect of extreme conditions taking place during explosions of the primer and propellant, initiated by the hit of the firing pin in the primer (high temperature and high pressure, and then fast expansion and cooling), whereas the elemental content is a derivative of the chemical composition of the primer [2, 17]. In the case of using traditional lead ammunition, residues containing lead, antimony and barium can be detected, and in the case of lead-free ammunition, strontium or zinc and titanium.

For identification of the metallic gunshot residues a number of analytical methods can be utilised: atomic absorption spectroscopy (AAS), neutron activating analysis (NAA) [12], X-ray fluorescence spectrometry (XRF), but only scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) was recognised as the most specific method. This method enables an expert to simultaneously observe the characteristic morphology of a GSR and check its elemental content without prior damage of the object [1, 10]. The SEM-EDX method is, for this reason, enjoying growing popularity in investigations of this kind of evidence in forensic laboratories [14]. In the Institute of Forensic Research, Cracow, it has been in use since 1995 [19, 20].

One of the simplest and most effective ways of sample preparation for investigation with this method is multiple pressing of an adhesive material to the substrate where the GSR are expected, e.g. to the suspect's hands, face and hair. Standard materials for this purpose are metal stubs with black conductive carbon tabs, specially designed for sample preparation for SEM-EDX investigation. In the case of a lack of this kind of material one can use a small fragment of self-adhesive transparent tape. A fingerprint lifter is, however, not suitable for this purpose as it contains gelatine binding particles of water. In the conditions inside the sample chamber, i.e. subjected to a vacuum and an electron beam, this material deteriorates.

Most frequently gunshot residues are collected from the suspect's hands, where the concentration of these traces is the highest directly after shooting. GSR, however, get removed as a result of people's natural activity, especially

washing and drying of hands, thus it is important that the traces are lifted as soon as possible after the shooting. In cases where a longer period of time elapses between shooting and lifting, traces should also be collected from the hair, face and clothes, where they usually remain for longer.

Particles detected in the studied material are classified, taking into account their elemental contents [6, 15, 16, 18]. It has been established from empirical studies that only three-component particles containing lead, antimony and barium are unique primer residues, originating for certain from cartridge primer. Accompanying two- and one-component particles, known as indicative particles, are also characteristic gunshot residues; however, particles of a similar elemental composition may be created in other circumstances. Moreover, particles containing iron, chromium, nickel, copper, zinc and other elements that are typical of the cartridge case, projectile jacket and barrel can also be found amongst gunshot residues. However, particles containing these metals can also originate from appliances and objects of everyday use and thus they are not considered as evidence of firearm shooting. While collecting evidence from the suspect's hands, besides gunshot residues accidental microtraces such as grains of lighter flint (containing cerium and lanthanum) or fragments containing noble metals of jewellery can also be transferred to the adhesive tab.

The results of empirical studies described above provide a basis for a categorical (or with the use of a probability scale) expert report on the presence or absence of gunshot residues in studied evidence material. One can categorically state whether detected metal particles are or are not gunshot residues. However, a categorical conclusion of absence of characteristic gunshot residues in the evidence examined does not allow formulation of the opinion that the suspected person certainly had not used a firearm. Absence of gunshot residues can result from the evidence being secured too late or from accidental or intentional actions of the suspect. In some countries only the presence of unique Pb-Sb-Ba particles constitutes the criterion for a positive statement. In other countries if these unique particles are absent, but two- and one- component residues (Sb-Ba, Pb-Sb, Pb-Ba, Pb, Sb, Ba) are present, experts formulate statements of the following type: "it is highly probable" or "it can not be excluded that the detected particles are gunshot residues". These differences in the drawing of conclusions result from the recognition that accidental residues may occur that are not related to the investigated event. An important feature of this kind of examination is the possibility of secondary transfer of gunshot residues to the evidence material, as well as the constant exposure to contamination by these residues of people and objects in certain environments (army, police etc.). These problems can be solved either by collecting control samples from the hands of the person securing the evidence and from the surface where the hands of the suspect are

resting (e.g. the surface of a table) prior to the collection of the evidence, or by using lead-free ammunition by the police (as is practised in the Netherlands). Regardless of which of the above precautionary steps are taken, the level of contamination with GSR of the laboratory where their examinations are performed should be regularly checked.

Detection of characteristic gunshot residues in the evidence material enables an expert to state with certainty or a high probability that a person has fired a gun, has been present in the nearest vicinity of a firing person or has had contact with a gun that had been fired before. However, new challenges for GSR examinations are arising. Cases are noted where evidence such as the gun, cases and projectiles are not found (that could be the subject of ballistic individual identification) and the only evidence material available is secured gunshot residues. The administration of justice then raises the question about the type of ammunition and hence the firearm from which the residues could have originated.

Only a few experienced experts in the world undertake the task of identification of the type of ammunition on the basis of qualitative differences in chemical composition of GSR [7]. Attempts at a more objective approach to that problem by a systematic study of gunshot residues originating from selected types of ammunition and utilisation of chemometric methods for interpretation of the obtained results have been presented by Niewoehner [11] and Brożek-Mucha [3, 4]. They revealed the possibility of group identification of the ammunition used. Some ammunition types are characterised by a great number of three-component residues arising after their discharge, whereas others by a prevailing number of one-component particles, e.g. antimony and a small number of three-component ones. However, formulating final conclusions from experience gathered so far in this field still requires that numerous types of ammunition be analysed and also that many experiments for the same ammunition type be carried out in order to check the repeatability of the results.

Examinations of GSR originating from Makarov 9 mm ammunition, with SEM-EDX method, presented in the current work were undertaken with two aims in mind.

The first goal was to find out the numbers of residues of particular chemical classes (especially Pb-Sb-Ba) in the entire population of characteristic gunshot residues, occurring on the shooter's hands immediately after the experiment, in order to compare them with the results of selected cases concerning gunshot wounding with the use of this type of ammunition. For, in practice, three-component residues were very rarely revealed; more frequently the presence of two- and one-component particles of morphology typical for inorganic gunshot residue was established, among which the most numerous were antimony particles.

The other task was checking repeatability of the results obtained with the SEM-EDX method for samples of residues originating from the same ammunition type (after various numbers of shots) and collected with the use of various adhesive materials and different numbers of pressings of stubs to the given substrate.

## MATERIALS AND METHODS

The subject of the study was inorganic gunshot residues resulting from the use of P-64 or P-83 pistols and Makarov 9 mm ammunition under experimental conditions, and also real evidence material from selected cases concerning gunshot wounding.

The experimental material was seven sets of residues collected on separate adhesive tabs from the left and right hand of people shooting with P-64 and P-83 pistols, and Makarov 9 mm ammunition. After various numbers of shots had been fired, the traces were collected with various types of lifters and making various numbers of pressings of the stubs to the surface of hand skin, including the thumb and the index finger. In general, the traces were collected directly after shooting and in one case additionally after a single washing of hands and wiping them with a paper towel. A list of the experimental sets of traces is displayed in Table I. Residues in sets I–IV were collected from the hands of police officers from the Cracow Regional Police Headquarters, after they had performed routine exercises in the shooting pool, whereas the traces within sets V–VII are from the hands of people that have never shot before. In all of the experiments shooters held the gun in both hands.

In the second group of traces, evidence material in three cases of gunshot wounding was examined. These cases were selected because: P-64 pistols and Makarov 9 mm ammunition were used; and also because the traces were available for direct collection by the author from evidence sent for investigations.

Case 1. A pair of leather gloves was sent for examination. It belonged to a policeman who had been wounded while someone tried to deprive him of his official weapon. An expert at the Institute of Forensic Research was asked whether gunshot residues were present on the evidential gloves. The presence of a substance of the appearance of blood and also adhered particles of soil were observed on the surface of the gloves. Microtraces were lifted on separate stubs from the external and internal side of each glove in the area, including the thumb and the index finger.

Case 2. In order to establish the entrance and the exit of a projectile, two fragments of skin tissue from the left and right temple of the skull of a man

that had been shot inside his car were sent for examination. The surface of the skin around the holes was relatively dry, thus lifting the traces for investigation with SEM-EDX was possible by multiple pressing of two standard stubs with black carbon tabs (one stub per each fragment of tissue).

Case 3. During the autopsy of a man who either had a fatal accident with a weapon or committed suicide, his shirt was secured as evidence and delivered for investigation to find out whether gunshot residues were present on the shirt. Microtraces were lifted with two separate stubs with adhesive tabs from the left and right sleeve of the shirt (from the area between the cuff and the elbow).

TABLE I. GUNSHOT RESIDUES OBTAINED AND COLLECTED IN THE PERFORMED EXPERIMENT

Set	Number of shots	Adhesive material used for collection of GSR	Number of pressings	Conditions of GSR collection
I	12	Aluminium stubs and black carbon tabs	About 50	Immediately after shooting
II	12			
III	12			After washing of hands by shooter
IV	12			
V	6		About 100	Immediately after shooting
VI	3	100–200		
VII	1		Aluminium stubs and transparent tabs	

Stubs with the collected firearm discharge residues were covered with a conductive layer of carbon using a SCD 050 sputter, BAL-TECH, and then placed inside the sample chamber of a scanning electron microscope, JSM-5800, Jeol, with an energy dispersive X-ray spectrometer (Link ISIS 300, Oxford Instruments). Analysis of all of the secured samples was carried out with the use of a program for the automatic identification of gunshot residues – GunShot application of the Link ISIS 300 system by Oxford Instruments. The program automatically searches for particles of defined features, subsequently analysing rectangular frames into which the whole area of a stub is divided; the number and the size of frames depends on the magnification set. Firstly, the program requires the operator to set up the layout of the stubs as well as the Mn-Pd standard (for establishing the range of the back scattered electron signal registered by the detector of SEM), to estab-

lish the set of expected chemical classes of the particles, and to set the limits of particle size and their maximum number in a given field. The conditions of analysis are listed in Table II.

TABLE II. PARAMETERS OF MEASUREMENTS

Magnification	200 x
Accelerating voltage	20 kV
Working distance	10 mm
Acquisition time for single particle	5 s
Total analysis time	Depending on the number of particles detected
Size of the scanned frame:	
height	514 $\mu\text{m}$
width	658 $\mu\text{m}$
area	0.338 $\text{mm}^2$

The entire area of each stub was analysed. The agreement of the elemental content of a particle (resulting from its X-ray spectrum) with the class assigned to it by the program was checked and corrected by the operator. The classification of the particles was performed according to the scheme presented in Table III.

TABLE III. CHEMICAL CLASSIFICATION OF GSR

The type of particles	Elemental content
Unique	Pb-Sb-Ba
Indicative	Pb-Ba, Pb-Sb (Sn), Sb-Ba, Pb, Sb (Sn, S), Ba
Interesting	Hg
Other	Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Bi, Sn, BaSO <sub>4</sub>

During an interpretation of the results obtained, only unique and indicative particles were taken into consideration.

## RESULTS AND DISCUSSION

Results of the measurements performed for the experimental sets are collected in Table IV and for the evidence material in Table V.

TABLE IV. NUMBER OF PARTICLES OF CERTAIN CHEMICAL CLASS DETECTED IN THE STUDIED SAMPLES

Set	Pb-Sb-Ba	Sb-Ba	Pb-Sb	Pb-Ba	Pb	Sb	Ba
I L	8	4	16	3	4	548	–
I R	4	2	2	–	2	256	3
II L	3	1	3	–	4	298	–
II R	3	–	4	–	2	267	–
III L	22	2	10	–	2	1128	2
III R	15	–	4	–	1	301	1
IV L	–	–	6	–	4	174	–
IV R	–	–	47	–	11	321	–
V L	2	2	21	1	8	700	–
V R	2	–	22	–	3	496	–
VI L	7	–	143	5	68	456	–
VI R	26	–	568	5	30	1812	–
VII L	17	–	130	1	135	1029	2
VII R	35	2	133	4	78	1030	6

L – left hand; R – right hand.

TABLE V. RESULTS OF THE EXAMINATION OF SELECTED CASES WITH THE USE OF P-64 PISTOLS AND 9 MM MAKAROV AMMUNITION

Case	Pb-Sb-Ba	Sb-Ba	Pb-Sb	Pb-Ba	Pb	Sb	Ba
1 L	–	–	5	–	10	60	–
1 R	–	–	2	–	11	51	–
2 L	–	–	–	–	–	4	–
2 R	–	–	3	–	–	212	–
3 L	–	–	1	–	1	2	–
3 R	–	–	4	1	4	5	–

Note. Microtraces were lifted from various substrates; case 1: from the left and right leather glove; case 2: from fragments of skin tissue of the left and right temple; case 3: the left and right sleeve of a shirt.

One can make a number of observations on the basis of an inspection of the data presented in Table IV.



One of the first observations is the absence of the expected relation between the total number of revealed traces and the number of shots fired in particular experiments. A much stronger influence on the number of detected residues was exerted by the method of collecting samples for examinations, i.e. the adhesive material applied, and, above all, the number of pressings of the stub onto a palm surface. The largest number of residues was recorded in the cases of samples V and VII, obtained after three and one shots respectively, both collected by pressing the lifter onto the palm more than one hundred times. In spite of the adhesive material getting saturated with other microtraces – such as fragments of skin, a single hair and dust – already after a few pressings, residues of micrometer size still have a chance to transfer onto a stub.

Moreover, it has been found that data shown in Table IV reveal a similarity of proportions in which residues of particular elemental composition occur. Characteristic repeating features of the analysed sets of gunshot residues were that the indicative antimony residues formed the most numerous group, and that the unique three-component Pb-Sb-Ba residues occurred in a small number or were absent.

In the case of set IV, collected from a person who washed his hands once and wiped them with a paper towel after exercises in the shooting pool, residues of those groups that were present in small numbers in the other sets, i.e. Pb-Sb-Ba, Sb-Ba, Pb-Ba and Ba, were not found. This distribution of residues was similar to that observed in cases concerning gunshot wounding with the use of pistol P-64 and Markarov 9 mm ammunition, examined in the Institute of Forensic Research. In each of these cases a relatively large number of indicative one- or two-component residues, Sb, Pb and Pb-Sb, were found (Table V).

All of the observations mentioned above should be taken into consideration when formulating an expert report in Poland. It seems to be plausible to formulate opinions at a level of probability such as: “it can not be excluded that” and even “with a high probability” when indicative residues are revealed as a result of analysis of the evidence. This sort of conclusion can be an important (although not decisive) contribution to a case. For this approach is supported by the fact, observed by the author, that in material collected from persons having no contact with firearms, residues of this composition and regular spherical morphology were practically absent. It is also confirmed by Garofano et al. [6] in their work on lead, antimony and barium microtraces originating from sources other than firearm ammunition. Although during their study the authors found two-component particles, containing e.g. antimony and barium, considered by some experts as unique residues, none of the presented particles showed the characteristic morphology for GSR.

The observed similarity of the results obtained for different sets of gunshot residues from Makarov ammunition (Tables IV and V) was additionally tested with the use of selected non-parametric statistical methods, i.e.  $R$ -Spearman and  $\tau$ -Kendall rank correlation coefficients. Prior to that the content of particles in particular elemental classes was presented as a percentage of the total number of particles detected for samples from each palm separately, and summarily for the right and left palm (for each given set).

$R$ -Spearman and  $\tau$ -Kendall rank correlation coefficients take values from the range from  $-1$  to  $+1$ , where  $+1$  means full agreement of rank orders,  $0$  – means no agreement of rank orders and  $-1$  means full opposition to agreement of rank orders. In the case of both coefficients the significance of calculated correlations is also tested. The null hypothesis assumes that there is no relation between a pair of samples being compared ( $H_0: R = 0$ ;  $H_0: \tau = 0$ ). The null hypothesis is true when  $R < R_{r, \alpha}$  or  $\tau < \tau_{r, \alpha}$ .

The process of calculation of  $R$ -Spearman and  $\tau$ -Kendall rank correlation coefficients will be described in detail for two examples: for samples L and R of set VI, taken from the left and right palms of a person who shot three times (Table VI) and also for sets I and IV, in this case taking into consideration summary results obtained for samples from the right and left palms (Table VII).

TABLE VI. CALCULATION OF  $R$ -SPEARMAN AND  $\tau$ -KENDALL RANK CORRELATION COEFFICIENTS FOR SAMPLES FROM THE LEFT AND RIGHT HAND WITHIN EXPERIMENTAL SET I

Chemical class of particles	Percentage [%]		Rank $S$		Difference $d$	Ordered ranks	
	L	R	L	R		L	R
Pb-Sb-Ba	1.03	1.07	4	4	0	1.5	1.5
Sb-Ba	0	0	1.5	1.5	0	1.5	1.5
Pb-Sb	21.06	23.27	6	6	0	3	3
Pb-Ba	0.74	0.20	3	3	0	4	4
Pb	10.01	1.23	5	5	0	5	5
Sb	67.16	74.23	7	7	0	6	6
Ba	0	0	1.5	1.5	0	7	7

In order to calculate the Spearman rank correlation coefficient of every chemical class of residues in a sample, an integer number – called rank  $S$  – was assigned, beginning from the smallest number. If two (or more) values were the same, they were given tie ranks that were calculated as the mean value of ranks which these values would have obtained if they were

different. Then, for each pair of samples a difference  $d$  between ranks within a particular variable (i.e. the chemical class of particles) was calculated.

TABLE VII. CALCULATION OF  $R$ -SPEARMAN AND  $\tau$ -KENDALL RANK CORRELATION COEFFICIENTS FOR SUMMARY RESULTS OBTAINED FOR THE LEFT AND RIGHT HAND WITHIN EXPERIMENTAL SETS I AND IV

Chemical class of particles	Percentage [%]		Rank S		Difference $d$	Ordered ranks	
	I	IV	I	IV		I	IV
Pb-Sb-Ba	1.41	0	5	2.5	2.5	1.5	2.5
Sb-Ba	0.70	0	3.5	2.5	1	1.5	2.5
Pb-Sb	2.11	9.41	6	6	0	3.5	2.5
Pb-Ba	0.35	0	1.5	2.5	-1	3.5	5
Pb	0.70	2.66	3.5	5	-1.5	5	2.5
Sb	94.37	87.92	7	7	0	6	6
Ba	0	0	1.5	2.5	-1	7	7

The sum of the squared differences was put into formula {1} defining the Spearman rank correlation coefficient:

$$R = 1 - \frac{6 \sum d^2}{N(N^2 - 1)}; \quad \{1\}$$

$N$  – the number of variables, i.e. the chemical classes of particles.

The  $R$  value calculated for the pair of samples L and R in set VI was equal to 1, and for sets I and IV,  $R = 0.795$ . From the comparison of this value to  $R_{r,\alpha} = 0.714$  ( $N = r = 7$ ;  $\alpha = 0.05$ ) the null hypothesis assuming no relation between the compared samples was rejected, so it was assumed that the samples were correlated.

In order to calculate the  $\tau$ -Kendall coefficient, in the same way as above, ranks were assigned to variables within both compared samples, and then the pairs of ranks were put in order so that ranks of chemical class of residues for the first sample (L in Table VI; IV in Table VII) increased in natural succession, beginning from the smallest value. In the column of ordered ranks for the second sample (R in Table VI; IV in Table VII) the following were calculated: the numbers of ranks located in rows below, bigger than that in the first row, i.e. 1.5 (2.5), which resulted in  $k_1 = 5$  (3), and then the number of ranks bigger than 1.5 (2.5) located below the second row, which resulted in  $k_2 = 5$  (3); bigger than 3 (2.5), located under the third row –  $k_3 = 4$  (3); etc. As the result of this operation the following was obtained:

$S = \sum k_j = 5 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 20$  for L and R (Table VI) and  $S = \sum k_j = 3 + 3 + 3 + 2 + 2 + 1 = 14$  for I and IV (Table VII). The  $\tau$ -Kendall correlation coefficient can be expressed by the following formula:

$$\tau = \frac{2S}{\sqrt{\frac{1}{2}N(N-1) - T_x} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}N(N-1) - T_y}} - 1; \quad \{2\}$$

where:

$$T_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^l t_i(t_i - 1);$$

$$T_y = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l t_j(t_j - 1);$$

$t_i, t_j$  – number of tie ranks in group of ranks in each sample.

In the case of samples L and R:  $T_L = 1/2 [2(2 - 1)] = 1$ ;  $T_R = 1/2 [2(2 - 1)] = 1$ , and so the trivial solution  $\tau = 1$  was obtained meaning full conformity of ranks.

In the case of samples I and IV:  $T_I = 1/2 [2(2 - 1) + 2(2 - 1)] = 2$ ;  $T_{IV} = 1/2 [4(4 - 1)] = 6$ , and so  $\tau = 0.659$ . After comparison of the value of  $\tau = 0.659$  with the value of  $\tau_{r,\alpha} = 0.619$  the null hypothesis of no correlation between the analysed samples was rejected, thus it was assumed that a correlation exists between them.

Statistical calculations presented for the examples of samples L and R as well as I and IV were carried out for all pairs of samples containing residues from the left and right hand in each set, and also for pairs of sets, where the sum of residues from both hands was taken into account. Final conclusions from these calculations in the form of an ascertainment of presence (+) or absence (–) of correlation are presented in Table VIII and IX. Moreover, in Table IX results of the examinations of gunshot residues in the cases mentioned, as well as their relations to the experimental material, were also included. It is worthwhile mentioning that in most cases high values of correlation coefficients were obtained – close to 1 – hence indicating a strong correlation, i.e. a high similarity between the pairs of samples being compared. The probability of the null hypothesis (the absence of a correlation) was in these cases lower than the assumed level of significance,  $\alpha = 0.05$ .

One can conclude from Table VIII that gunshot residues that settle on the surface of the palms of a shooter holding a gun with both hands are qualitatively correlated, i.e. they exhibit mutual similarity.

The results of examinations obtained for the experimental sets listed in Table IX confirmed the earlier observations of their mutual similarity (except for set III being distinguished from the other ones). Results obtained for

the presented cases indicated a strong similarity not only to set IV (representing a limited set of chemical classes of residues due to a part of them being lost after washing hands) but also to experimental sets V–VII characterised by the presence of a large number of residues (resulting from at least one hundred pressings of an adhesive material onto the shooter's palms). The data were also different from the experimental set III.

TABLE VIII. COMPARISON OF THE RESULTS OBTAINED FOR SAMPLES OF THE LEFT AND RIGHT HAND WITHIN A PARTICULAR SET WITH THE USE OF *R*-SPEARMAN AND  $\tau$ -KENDALL RANK CORRELATION COEFFICIENTS

Coefficient	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>R</i>	–	+	+	+	+	+	+
$\tau$	+	+	+	+	+	+	+

(–) – lack of correlation; (+) – presence of correlation.

TABLE IX. EVALUATION OF THE SIMILARITY OF PAIRS OF SAMPLES WITH THE USE OF *R*-SPEARMAN AND  $\tau$ -KENDALL RANK CORRELATION COEFFICIENTS

	I	II	III	IV	V	VI	VII
I							
II	+						
III	+	+					
IV	+	+	–				
V	+	+	–	+			
VI	+	+	–	+	+		
VII	+	+	+	+	+	+	
1	–	+	–	+	+	+	+
2	+	+	–	+	+	+	+
3	–	–	–	+	+	+	+

Note. As the results of calculations were qualitatively the same for both coefficients, only one sign for a pair of samples was placed in the table.

(–) – lack of correlation; (+) – presence of correlation.

As a summary of the performed study of gunshot residues obtained as a result of using P-64 or P-83 pistols and Makarov 9 mm ammunition, it should be mentioned that among the entire population of metallic gunshot residues originating from the primer the most numerous group was formed by the indicative residues containing antimony, whereas the unique three-

component Pb-Sb-Ba residues were present in negligible amounts; moreover, they can be immediately removed after a single washing of hands. These findings, gained on the basis of observing experimental materials, are consistent with the results of expert reports prepared in cases of gunshot wounding involving various substrates as evidence material which were more difficult to examine due to both their nature (the design of the fabric, the humidity of tissues) and impurities (traces of soil, blood stains etc.). Moreover, these materials were usually delivered after a lapse of time and after being subjected to some procedures that could contribute to a loss of gunshot residue (visual inspection, packing and in the case of tissues – wiping of blood stains, shaving of hairy skin etc).

Thus the fact that only indicative one- or two-component residues were detected and the absence of three-component residues in the secured material should be taken into account when drawing up an expert report. In such cases drawing conclusions in terms of probabilities seems justified, as it can to make an important contribution to a case.

It has been found that the more pressings of a stub to the examined surface were performed during sample collection, the more gunshot residues were transferred to the lifter.

A detailed analysis of the results obtained in the course of the performed examinations, both visual and with the use of non-parametric statistical methods,  $\tau$ -Kendall and  $R$ -Spearman rank correlation coefficients, allowed us to ascertain the similarity between the proportions of residues of defined elemental compositions occurring in particular samples. Thus, the repeatability of the results obtained for experimental samples, as well as a significant similarity between the majority of them and the evidence samples from real cases was confirmed.

## CONCLUSIONS

From the study performed on several sets of gunshot residues obtained during experiments using P-64 or P-83 pistols and Makarov 9 mm ammunition it was found that a repeating feature was the presence of a large number of indicative antimony particles and a very small number of three-component unique Pb-Sb-Ba particles among the entire population of metallic residues originating from the primer. Residues of this class as well as of other weakly represented classes can be removed even after a single washing of hands. The same or a very similar distribution of residues was observed for evidence materials in the cases concerning gunshot wounding with the use of the same type of firearm and ammunition. Thus, the fact that only indicative one- or two-component residues were revealed in the evidence material,

in the absence of three-component ones, should not be overlooked when formulating an expert report. So, drawing a conclusion with the use of a probability scale in such cases seems to be fully justified.

There are many factors influencing the quality and quantity of gunshot residues accessible for laboratory examinations for forensic purposes (the type of firearm and ammunition used, the number of shots, the distance from the barrel to the surface examined, the weather during shooting, the time from the discharge to the moment of collecting the evidence material and other factors that cannot always be controlled). However, the most important influence seems to be exerted by the method of collection of the evidence material, especially the number of pressings of the adhesive material to the substrate of interest, e.g. the hands of a suspect. Only multiple (at least one hundred times) pressings of a stub with an adhesive tab guarantee that a large number of gunshot residues will be collected and concentrated on a relatively small surface – this optimizes time and work put into laboratory research on these traces. With the use of non-parametric statistical methods ( $\tau$ -Kendall and  $R$ -Spearman rank correlation coefficients) the repeatability of the results obtained for the experimental samples was confirmed and a similarity between the majority of them and the real evidence samples was shown.

#### Acknowledgements:

The author is grateful to Mr. Grzegorz Zadora, Faculty of Chemistry, the Jagiellonian University, Cracow, for a helpful discussion concerning the statistical interpretation of the analytical results.

#### References:

1. Andraszko J., Maehly A. C., Detection of gunshot residue on hands by SEM, *Journal of Forensic Sciences* 1977, vol. 22, pp. 279–287.
2. Basu S., Formation of gunshot residue, *Journal of Forensic Sciences* 1982, vol. 27, pp. 72–91.
3. Brożek-Mucha Z., Differentiation among various types of ammunition by means of GSR examination, 6th ENFSI Firearms Workinggroup Report 1999, September 29 – October 1 1999, Scheveningen, the Netherlands, p. 11.
4. Brożek-Mucha Z., Szydłak A., Evaluation of the possibility of differentiation among various types of ammunition by means of SEM-EDX method, *Science & Justice* 2000 [submitted].
5. Di Maio V. J. M., Gunshot wounds. Practical aspects of firearms, ballistics and forensic techniques, CRC Press, Boca Raton 1985.
6. Garofano L., Capra M., Ferrari F. [et al.], Gunshot residue further studies on particles of environmental and occupation origin, *Forensic Science International* 1999, vol. 103, pp. 1–21.

7. Keeley R., London Metropolitan Laboratory, The Forensic Science Service, 1997 [private information].
8. Meng H., Caddy B., Gunshot residue analysis – a review, *Journal of Forensic Sciences* 1997, vol. 42, pp. 553–570.
9. Nag N. K., Sinha P. A., A note on assessability of firing distance from gunshot residues, *Forensic Science International* 1992, vol. 56, pp. 1–17.
10. Nesbitt R. S., Wessel J. E., Jones R. F., Detection of gunshot residue by use of the scanning electron microscope, *Journal of Forensic Sciences* 1976, vol. 21, pp. 595–610.
11. Niewoehner L., Chemometric analysis of GSR data – first results, ENFSI Firearms Working Group Meeting, Metropolitan Laboratory, The Forensic Science Service, London, United Kingdom, 29.09. – 1.10.1998.
12. Saferstein R., Forensic science handbook, Regents/Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1982.
13. Sellier K. G., Kneubuehl B. P., Wound ballistics and the scientific background, Elsevier, Amsterdam 1994.
14. Singer R. L., Davis D., Houck M. M., A survey of gunshot residue analysis methods, *Journal of Forensic Sciences* 1996, vol. 41, pp. 195–198.
15. Wolten G. M., Nesbitt R. S., Calloway A. R. [et al.], Particle analysis for the detection of gunshot residue. I: Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray characterization of hand deposits from firing, *Journal of Forensic Sciences* 1979, vol. 24, pp. 423–430.
16. Wolten G. M., Nesbitt R. S., Calloway A. R. [et al.], Particle analysis for the detection of gunshot residue. II: Occupational and environmental particles, *Journal of Forensic Sciences* 1979, vol. 24, pp. 864–869.
17. Wolten G. M., Nesbitt R. S., On the mechanism of gunshot residue particle formation, *Journal of Forensic Sciences* 1980, vol. 25, pp. 533–545.
18. Zeichner A., Levin N., More on the uniqueness of GSR particles, *Journal of Forensic Sciences* 1997, vol. 42, pp. 1027–1028.
19. Zięba-Palus J., Niektóre aspekty fizykochemicznych badań postrzałów, *Biuletyn informacyjny CLK KGP* 1996, z. 100, s. 112–115.
20. Zięba-Palus J., Z problematyki badania śladów użycia broni palnej, *Prokuratura i Prawo* 1997, nr 5, s. 85–91.



# **BADANIA METODĄ SEM-EDX NIEORGANICZNYCH ŚLADÓW POWYSTRZAŁOWYCH POCHODZĄCYCH Z AMUNICJI WZÓR MAKAROW, KALIBER 9 MM**

Zuzanna BROŻEK-MUCHA

## **WSTĘP**

W przypadkach przestępstw z użyciem broni palnej opinie dla potrzeb organów śledczych i procesowych wykonują biegli z zakresu balistyki oraz kryminalistycznych badań fizykochemicznych. Balistyka zajmuje się zachowaniem się naboju wewnątrz broni palnej, torem lotu pocisku i przekształcaniem energii kinetycznej pocisku w inne rodzaje energii po osiągnięciu celu [13]. Fizykochemiczne badania śladów powystrzałowych, zwane też balistyką chemiczną, służą identyfikacji uszkodzeń jako przestrzelin (ze wskazaniem otworu wlotowego i wylotowego), ustaleniu przybliżonej odległości, z jakiej strzelano, a przede stwierdzeniu, że dana osoba użyła broni [5, 9, 19, 20].

Do śladów powystrzałowych (spotykanych w literaturze fachowej m.in. pod nazwami gunshot residue – GSR oraz cartridge discharge residue – CDR) zalicza się zarówno cząstki organiczne, jak i nieorganiczne [8]. Pozostałości organiczne stanowią pochodne ładunku miotającego: niespalone lub niedopalone drobiny prochu strzelniczego, niektóre produkty ich rozkładu, a także drobiny smarów. Pozostałości nieorganiczne, na ogół metaliczne, pochodzą z przemiany materiału inicjującego – sponki oraz z metalowych części naboju i broni. Wśród tych ostatnich tylko cząstki powstałe ze sponki wykazują specyficzny skład pierwiastkowy oraz charakterystyczną morfologię: tworzą regularne lub odkształcone kulki o wielkości rzędu mikrometrów. Ich budowa jest wynikiem ekstremalnych warunków panujących podczas reakcji wybuchowych sponki i prochu strzelniczego zachodzących po uderzeniu grota iglicznego w sponkę (wysoka temperatura i wysokie ciśnienie, a następnie nagłe rozprężenie i ochłodzenie), zaś skład pierwiastkowy stanowi pochodną składu chemicznego materiału sponki [2, 17]. W przypadku użycia amunicji ołowiowej spotyka się z reguły ołów, antymon i bar, a w przypadku amunicji bezołowiowej stront lub cynk i tytan.

Identyfikacji metalicznych śladów powystrzałowych służy wiele metod analitycznych o wysokiej czułości, m.in. atomowa spektroskopia absorpcyjna (AAS), neutronowa analiza aktywacyjna (NAA) [12], spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF), jednak za najbardziej specyficzną uznaje się metodę elektronowej mikroskopii skaningowej połączoną z energodispersyjną mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDX). Pozwala ona bowiem na jednoczesną obserwację charakterystycznej morfologii i oznaczanie składu chemicznego cząstek powystrzałowych bez konieczności ich niszczenia [1, 10]. Metoda SEM-EDX zyskuje więc coraz większą popularność w badaniach tego rodzaju śladów w laboratoriach kryminalistycznych [14]. W krakowskim Instytucie Ekspertyz Sądowych jest wykorzystywana od 1995 roku [19, 20].

Jednym z prostszych i efektywniejszych sposobów przygotowania materiału do badań tą techniką jest wielokrotne przykładanie materiału samoprzylepnego do

podłoża, na którym spodziewane jest występowanie charakterystycznych dla użycia broni cząstek powystrzałowych, a więc do dłoni, twarzy, włosów i odzieży osoby podejrzanej o użycie broni palnej. Do tego celu standardowo używa się stolików metalowych z przewodzącym materiałem przyklepnym, specjalnie przeznaczonych do przygotowania próbek do badań metodą SEM-EDX. W razie braku takich materiałów do zabezpieczenia śladów powystrzałowych można w ostateczności użyć niewielkiego fragmentu przezroczystej taśmy samoprzylepnej. Nie wolno jednak stosować folii daktyloskopijnej, której materiał przyklepny stanowi żelatyna wiążąca cząsteczki wody. W warunkach panujących w komorze próbek SEM, tj. pod wpływem próżni oraz wiązki elektronowej, materiał ten ulega rozkładowi.

Najczęściej ślady powystrzałowe są zabezpieczane do badań z dłoni osoby podejrzanej o użycie broni, na których ich koncentracja bezpośrednio po zdarzeniu jest największa. Cząstki powystrzałowe są jednak usuwane wskutek naturalnej aktywności człowieka. Prawdopodobieństwo ich usunięcia zwiększa mycie i wycieranie rąk, dlatego też ważne jest, aby czas, jaki upłynie między zdarzeniem a zabezpieczeniem śladów, był jak najkrótszy. W przypadku upływu dłuższego czasu zabezpiecza się również materiał z włosów, twarzy i odzieży, gdzie cząstki zazwyczaj utrzymują się dłużej.

Wykryte w badanym materiale cząstki klasyfikuje się biorąc pod uwagę ich skład pierwiastkowy [6, 15, 16, 18]. Na podstawie badań empirycznych stwierdzono, że jedynie cząstki trójskładnikowe zawierające jednocześnie ołów, antymon i bar są cząstkami unikatowymi, pochodzącymi bez wątpienia z wybuchu spłonki naboju do broni palnej. Towarzyszące im dwu i jednoskładnikowe cząstki, zwane indykatywnymi, są również charakterystycznymi śladami powystrzałowymi; jednak cząstki o podobnym składzie pierwiastkowym mogą się też uformować w innych okolicznościach. Ponadto do śladów powystrzałowych należą cząstki zawierające żelazo, chrom, nikiel, miedź, cynk, cynę i inne pierwiastki, które są typowe dla płaszcza pocisku, łuski i lufy broni palnej. Ponieważ mogą one pochodzić również z urządzeń i przedmiotów codziennego użytku, nie wykorzystuje się ich jako dowodu w sprawach dotyczących postrzału. Podczas zabezpieczania próbek do badań (np. z rąk) oprócz śladów powystrzałowych na materiał przyklepny przenoszą się także przypadkowe zabrudzenia, np. kuleczki piasku z kamienia do zapalniczek (zawierające m.in. cer i lantan) czy drobiny metali szlachetnych pochodzących z biżuterii.

Powyżej opisane rezultaty doświadczeń stanowią podstawę wydawania przez biegłych opinii kategorycznych (bądź z użyciem skali prawdopodobieństwa) co do obecności śladów powystrzałowych w badanym materiale. Kategorycznie można stwierdzić, czy zarejestrowane cząstki metaliczne są, lub też nie są, śladami powystrzałowymi. Jednakże kategoryczny wniosek, iż badany materiał nie zawiera charakterystycznych śladów powystrzałowych, nie upoważnia do formułowania opinii, że osoba, od której ów materiał pobrano, z pewnością nie używała broni palnej. Brak tych śladów może być wynikiem zbyt późnego lub niewłaściwego zabezpieczenia materiału do badań albo też wynikiem przypadkowego lub celowego działania osoby podejrzanej. W niektórych krajach, np. w Wielkiej Brytanii, jako kryterium opinii pozytywnej przyjmuje się jedynie obecność cząstek trójskładnikowych Pb-Sb-Ba. W innych krajach w przypadku braku tych cząstek, ale w obecności dwu i jednoskładnikowych pozostałości (Sb-Ba, Pb-Sb, Pb-Ba, Pb, Sb oraz Ba) formułuje się opinię typu „z dużym prawdopodobieństwem” lub „nie można wykluczyć, że znalezione cząstki to

ślady powystrzałowe”. To zróżnicowanie wnioskowania wynika ze świadomości istnienia możliwości pojawienia się przypadkowych śladów, które nie są związane z badanym zdarzeniem. Istotną stroną tych badań jest bowiem możliwość wtórnego przeniesienia śladów powystrzałowych na materiał dowodowy oraz istnienia stałego zanieczyszczenia (kontaminacji) tymi śladami osób i przedmiotów w pewnych środowiskach (policja, wojsko itp.). Problem ten może być rozwiązany poprzez pobieranie próbek kontrolnych z dłoni osoby zabezpieczającej ślady powystrzałowe oraz z miejsca, gdzie spoczywają ręce podejrzanego (np. z blatu stołu), zanim zostanie pobrany właściwy materiał dowodowy lub też poprzez stosowanie przez policję amunicji bezołowiowej (jak dzieje się to w Holandii). Niezależnie od powyższych zabezpieczeń, należy sprawdzać poziom kontaminacji tymi śladami laboratorium, w którym wykonuje się ich badania.

Ujawnienie charakterystycznych śladów powystrzałowych w materiale dowodowym pozwala na stwierdzenie z pewnością lub wysokim prawdopodobieństwem, że osoba ta dała strzał, znajdowała się w bezpośredniej bliskości osoby strzelającej bądź też miała kontakt z bronią, z której strzelano. Jednakże przed fizykochemicznymi badaniami nieorganicznych śladów powystrzałowych pojawiają nowe wyzwania. Notuje się bowiem przypadki, gdy nie odnajdowane są dowody rzeczowe w postaci broni, łusek i pocisków (które na podstawie badań balistycznych mogłyby być ze sobą indywidualnie dopasowane), a jedyny materiał dowodowy stanowią zabezpieczone ślady powystrzałowe. Wymiar sprawiedliwości stawia wówczas pytanie o rodzaj amunicji, a więc i broni, z jakiej ślady te mogłyby pochodzić.

Typowania użytej amunicji na podstawie jakościowej oceny różnic w składzie chemicznym ujawnionych śladów powystrzałowych podejmują się tylko nieliczni eksperci, którzy dysponują bogatym, wieloletnim doświadczeniem [7]. Próby bardziej zobiektywizowanego podejścia do tego problemu poprzez systematyczne badania śladów powystrzałowych pochodzących od wybranych rodzajów amunicji oraz wykorzystanie metod chemometrycznych do interpretacji uzyskiwanych wyników zostały zaprezentowane przez Niewoehnera [11] i Brożek-Muchę [3, 4]. Wykazały one, że istnieje możliwość identyfikacji grupowej użytej amunicji. Jedne typy amunicji charakteryzują się tym, iż w wyniku ich użycia powstaje duża liczba cząstek trójskładnikowych, a w przypadku innych przeważają cząstki jednoskładnikowe, np. antymonowe, zaś cząstki trójskładnikowe są nieliczne. Sformułowanie ostatecznych wniosków z dotychczas uzyskanych doświadczeń w tej dziedzinie wymaga jednak dokonania analizy wielu rodzajów amunicji, a także przeprowadzenia licznych powtórzeń eksperymentu z użyciem identycznej amunicji w celu sprawdzenia powtarzalności wyników.

Badania metodą SEM-EDX charakterystycznych śladów powystrzałowych pochodzących z amunicji wzór Makarow, kaliber 9 mm, podjęte w prezentowanej pracy, miały spełniać dwojakie zadanie.

Pierwszym z zamierzeń było zbadanie liczebności poszczególnych klas chemicznych cząstek (w szczególności Pb-Sb-Ba) w całej populacji charakterystycznych śladów powystrzałowych, występujących bezpośrednio po strzeleniu na dłoniach osób strzelających, w celu porównania ich z wynikami wybranych ekspertyz dotyczących spraw postrzałowych z użyciem tej amunicji. W praktyce bowiem rzadko ujawniano cząstki trójskładnikowe, częściej stwierdzano obecność cząstek dwu- i jednoskładni-

kowych o typowej dla nieorganicznych śladów powystrzałowych morfologii, wśród których najliczniej występowały cząstki zawierające antymon.

Drugim zadaniem było sprawdzenie, czy wyniki uzyskane metodą SEM-EDX dla próbek śladów pochodzących z tego samego rodzaju amunicji (po wykonaniu różnej liczby strzałów) i zebranych na różne materiały przylepne przy różnej liczbie przyłożeń stolika są powtarzalne.

#### MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań były nieorganiczne ślady powystrzałowe powstałe po użyciu pistoletów P-64 lub P-83 i amunicji wzór Makarow, kaliber 9 mm, uzyskane na drodze eksperymentu oraz w postaci rzeczywistego materiału dowodowego dotyczącego spraw postrzałowych.

Materiał eksperymentalny stanowiło siedem zestawów śladów pobranych na materiał przylepny, osobno z lewej oraz prawej dłoni osób strzelających z pistoletów P-64 i P-83 przy użyciu amunicji wzór Makarow, kaliber 9 mm. Ślady (po wykonaniu różnej liczby strzałów) zebrano na różne rodzaje materiału przylepnego, dokonując różnej liczby przyłożeń stolików do skóry rąk z okolic kciuka i palca wskazującego. Ślady były pobierane na ogół bezpośrednio po strzelaniu, a w jednym przypadku dodatkowo po jednorazowym umyciu i wysuszeniu rąk papierowym ręcznikiem. Listę badanych zestawów śladów powystrzałowych zamieszczono w tabeli I. Ślady znajdujące się w zestawach I–IV zostały zebrane z rąk funkcjonariuszy Komendy Wojewódzkiej Policji w Krakowie po wykonaniu przez nich rutynowych ćwiczeń na strzelnicy, a ślady występujące w zestawach V–VII od osób, które wcześniej nie miały do czynienia z bronią palną. W eksperymentach tych strzelano oburącz.

W ramach drugiej grupy śladów rozpatrywano materiały dowodowe z trzech spraw postrzałowych wybranych ze względu na fakt, iż dotyczyły użycia pistoletów P-64 i amunicji wzór Makarow 9 mm oraz z uwagi na możliwość samodzielnego pobrania próbki z nadesłanych do badań dowodów rzeczowych.

Przypadek 1. Do badań nadesłano parę skórzanych rękawiczek należących do policjanta, który został ranny podczas wrywania z jego rąk broni służbowej. Do biegłego Instytutu Ekspertyz Sądowych skierowano pytanie, czy na dowodowych rękawiczkach znajdują się ślady powystrzałowe. Na powierzchni rękawiczek stwierdzono obecność substancji przypominającej zaschniętą krew oraz przylgniętych drobin gleby. Na dwa osobne stoliki zebrano mikroślady z okolic palca wskazującego i kciuka, z zewnętrznej i wewnętrznej strony rękawiczek.

Przypadek 2. W celu ustalenia otworu wlotowego i wylotowego pocisku przekazano do analizy dwa fragmenty świeżej tkanki skórnej z okolicy lewej i prawej skroni osoby zastrzelonej w kabinie samochodu osobowego. Powierzchnia skóry wokół otworów wykazywała niewielką wilgotność, dlatego też możliwe było pobranie mikrośladów do badań metodą SEM-EDX poprzez wielokrotne przyłożenie dwóch standardowych stolików z krążkami przylepными (każdy z nich przykładano do poszczególnego fragmentu tkanki).

Przypadek 3. Dowód rzeczowy w postaci koszuli męskiej zabezpieczonej w trakcie sekcji zwłok osoby, która uległa wypadkowi lub targnęła się na własne życie, dostarczono do badań wraz z pytaniem, czy nosi ona ślady użycia broni palnej. Na dwa stoli-

ki z materiałem przylepnym pobrano mikroślady z rękawów koszuli (od wysokości mankietu do wysokości łokcia).

Stoliki z zabezpieczonymi śladami powystrzałowymi zostały pokryte przewodzącą warstwą węgla w napyłarce SCD 050 firmy BAL-TECH, a następnie umieszczone w komorze próbek elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-5800 firmy Jeol (Japonia) sprzężonego ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii Link ISIS 300 firmy Oxford Instruments (Wielka Brytania). Analizę wszystkich zabezpieczonych próbek przeprowadzono za pomocą programu do automatycznej identyfikacji śladów powystrzałowych GunShot jako części systemu Link ISIS 300 firmy Oxford Instruments. Program ten samodzielnie wyszukuje cząstki o określonych cechach, analizując kolejno prostokątne obszary, na które dzielona jest powierzchnia stolika mikroskopowego; ilość i wielkość tych pól jest zależna od zadanego powiększenia. Na wstępie program wymaga zdefiniowania przez operatora położenia stolików oraz standardu manganowo-palladowego (służącego do określenia zakresu sygnału rejestrowanego przez detektor elektronów wstecznie rozproszonych w mikroskopie elektronowym), ustalenia zbioru spodziewanych klas chemicznych cząstek, wyznaczenia górnej i dolnej granicy rozmiarów cząstek oraz maksymalnej ich liczby w analizowanym polu. Zestawienie warunków pomiaru zamieszczono w tabeli II.

Cała powierzchnia każdego stolika została poddana analizie. Zgodność składu pierwiastkowego znalezionej cząstki (wynikającego z zarejestrowanego dla niej widma rentgenowskiego) z przypisaną jej przez program klasą chemiczną była sprawdzana i korygowana przez operatora. Klasyfikacji cząstek dokonano według schematu przedstawionego w tabeli III. W trakcie interpretacji wyników badań brano pod uwagę tylko cząstki unikatowe i indykatoryne.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki przeprowadzonych pomiarów zestawów eksperymentalnych zebrano w tabeli IV, a materiałów dowodowych w tabeli V.

Analizując dane przedstawione w tabeli IV można dokonać szeregu obserwacji.

Jednym z pierwszych spostrzeżeń był brak oczekiwanej zależności pomiędzy całkowitą liczbą ujawnionych śladów i liczbą strzałów w poszczególnych eksperymentach. Znacznie silniejszy wpływ na liczbę rejestrowanych cząstek miał sposób zabezpieczenia próbek do badań, tj. użyty materiał przylepny, a przede wszystkim liczba przyłożeń stolika do powierzchni dłoni. Największą liczbę cząstek zarejestrowano w przypadku próbek V i VII otrzymanych po daniu trzech oraz jednego strzału, a zebranych poprzez ponad stukrotne przyłożenie stolika z materiałem przylepnym do powierzchni dłoni. Pomimo wysycenia się już po kilku przyłożeniach materiału przylepnego innymi śladami: fragmentami nabłonka, pojedynczymi włosami i kurzem, cząstki o rozmiarach rzędu mikrometrów ciągle jeszcze mają możliwość przemieścić się na stolik.

Ponadto można było zaobserwować, iż dane przedstawione w tabeli IV wykazują podobieństwo proporcji, w jakich występują cząstki o określonym składzie chemicznym. Powtarzającą się cechą charakterystyczną dla badanych zbiorów śladów powystrzałowych było tworzenie najliczniejszej grupy przez indykatoryne cząstki anty-

monowe oraz występowanie w znikomych ilościach (lub brak) unikatowych cząstek trójskładnikowych Pb-Sb-Ba.

W przypadku zestawu IV zabezpieczonego od osoby, która bezpośrednio po wykonaniu ćwiczenia na strzelnicy jeden raz umyła ręce i wytarła je papierowym ręcznikiem, nie ujawniono śladów tych klas, które w innych zestawach wyróżniały się niewielką liczebnością, tj. Pb-Sb-Ba, Sb-Ba, Pb-Ba oraz Ba. Taki układ śladów zbliżony był do układu obserwowanego w przypadkach opinii wykonanych w Instytucie Ekspertyz Sądowych dotyczących spraw postrzału przy użyciu pistoletu P-64 i amunicji wzór Makarow 9 mm. W każdym z tych przypadków ujawniono względnie dużą liczbę indykatorywnych cząstek jedno i dwuskładnikowych: Sb, Pb i Pb-Sb (tabela V).

Powyższe spostrzeżenia powinny być uwzględnione w sposobie formułowania opinii w Polsce. Wydaje się, że uzasadnione jest opiniowanie z użyciem skali prawdopodobieństwa typu: „nie można wykluczyć, że”, a nawet „z dużym prawdopodobieństwem”, gdy w wyniku przeprowadzonych badań w materiale dowodowym ujawnia się cząstki indykatorywne. Podobne stwierdzenie może wnieść istotny (choć nie rozstrzygający) wkład do sprawy. Za takim podejściem przemawia zaobserwowany przez autorkę fakt, iż w materiale zebranym od osób nie mających styczności z bronią palną praktycznie nie spotyka się cząstek o takim składzie i regularnej kulistej budowie. Potwierdza to również Garofano i in. [6] w pracy dotyczącej mikrośladów ołowiu, antymonu i baru pochodzących z innych źródeł, niż amunicja broni palnej. Chociaż podczas badań wspomniani autorzy ujawnili cząstki dwuskładnikowe, m.in. antymonowo-barowe, uznawane przez niektórych za cząstki unikatowe, to jednak żadna z nich nie wykazywała charakterystycznej dla śladów powystrzałowych morfologii.

Zaobserwowane podobieństwo wyników zebranych w tabelach IV i V, uzyskanych dla różnorodnych zestawów śladów powystrzałowych z amunicji Makarowa, sprawdzono dodatkowo za pomocą wybranych nieparametrycznych metod statystycznych, tj. współczynników korelacji rangowej  $R$  Spearmana i  $\tau$  Kendalla. Na wstępie przedstawiono w procentach zawartość cząstek poszczególnych klas względem całkowitej liczby cząstek zarejestrowanych dla próbki z każdej dłoni oraz sumarycznie dla prawej i lewej dłoni danego zestawu.

Współczynniki korelacji rangowej  $R$  Spearmana i  $\tau$  Kendalla przyjmują wartości z przedziału od  $-1$  do  $+1$ , gdzie:  $+1$  – oznacza pełną zgodność uporządkowań rang,  $0$  – oznacza brak zgodności uporządkowań rang,  $-1$  – oznacza całkowitą przeciwność uporządkowań rang.

W przypadku obu współczynników testuje się dodatkowo istotność obliczonych korelacji. Hipoteza zerowa zakłada, że między parą porównywanych próbek nie ma żadnego związku ( $H_0: R = 0; H_0: \tau = 0$ ). Hipoteza zostaje przyjęta, gdy  $R < R_{r, \alpha}$  lub  $\tau < \tau_{r, \alpha}$ .

Wykonanie obliczeń współczynników korelacji rangowej  $R$  Spearmana i  $\tau$  Kendalla zostanie szczegółowo opisane na dwóch przykładach: dla próbek L i R z zestawu VI, zebranych z lewej i prawej ręki osoby, która strzelała 3 razy (tabela VI) oraz dla próbek I i IV, w których wzięto pod uwagę sumaryczny wynik pomiarów dla prawej i lewej dłoni (tabela VII).

W celu obliczenia współczynnika korelacji rang Spearmana każdej klasie cząstek w próbce przypisano liczbę całkowitą – tzw. rangę  $S$ , zaczynając od liczby najmniejszej. Jeżeli dwie (lub więcej) wartości były takie same, to przypisano im średnią z rang, jakie otrzymałyby, gdyby były różne. Następnie dla każdej pary próbek obli-



czono różnicę  $d$  pomiędzy rangami w obrębie poszczególnych zmiennych (klas chemicznych cząstek).

Sumę kwadratów tych różnic podstawiono do wzoru {1} definiującego współczynnik korelacji rang Spearmana:

$$R = 1 - \frac{6 \sum d^2}{N(N^2 - 1)} ; \quad \{1\}$$

$N$  – liczba zmiennych, tj. klas chemicznych cząstek.

Obliczona dla pary próbek L i R zestawu VI wartość  $R$  wyniosła 1, a dla zestawów I i IV  $R = 0,795$ . Po porównaniu tej wartości z wartością  $R_{r,\alpha} = 0,714$  ( $N = r = 7$ ,  $\alpha = 0,05$ ) odrzucono hipotezę zerową, zakładającą, że nie ma związku między badanymi próbkami, a więc przyjęto, że próbki te są skorelowane.

W celu obliczenia współczynnika  $\tau$  Kendalla, w taki sam sposób jak poprzednio, przypisano rangi zmiennym w obydwu porównywanych próbkach, a następnie pary rang uporządkowano tak, aby rangi liczebności klas cząstek pierwszej próbki (L w tabeli VI; I w tabeli VII) wzrastały w kolejności naturalnej, zaczynając od najmniejszej liczby naturalnej. W kolumnie rang uporządkowanych dla drugiej próbki (R w tabeli VI; IV w tabeli VII) policzono liczbę rang leżących w wierszach poniżej, większych niż ta, która znajduje się w pierwszym wierszu, tj. 1,5 (2,5), co dało  $k_1 = 5$  (3), następnie rang większych niż 1,5 (2,5) leżących poniżej wiersza drugiego, co dało  $k_2 = 5$  (3); większych niż 3 (2,5), leżących poniżej wiersza trzeciego –  $k_3 = 4$  (3); itd. W wyniku tej operacji otrzymano:  $S = \sum k_j = 5 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 20$  dla L i R (tabela VI) oraz  $S = \sum k_j = 3 + 3 + 3 + 2 + 2 + 1 = 14$  dla I i IV (tabela VII).

Współczynnik korelacji  $\tau$  Kendalla wyraża się następującym wzorem:

$$\tau = \frac{2S}{\sqrt{\frac{1}{2}N(N-1) - T_x} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}N(N-1) - T_y}} - 1 ; \quad \{2\}$$

gdzie:

$$T_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^l t_i(t_i - 1) ;$$

$$T_y = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l t_j(t_j - 1) ;$$

$t_i, t_j$  – liczba rang wiązanych w grupie rang każdej próbki.

W przypadku próbek L i R:  $T_L = 1/2 [2(2-1)] = 1$ ;  $T_R = 1/2 [2(2-1)] = 1$ , stąd otrzymano rozwiązanie trywialne  $\tau = 1$  oznaczające pełną zgodność uporządkowanych rang.

W przypadku próbek I i IV:  $T_I = 1/2 [2(2-1) + 2(2-1)] = 2$ ;  $T_{IV} = 1/2 [4(4-1)] = 6$ , stąd  $\tau = 0,659$ .

Po porównaniu wartości  $\tau = 0,659$  z wartością  $\tau_{r,\alpha} = 0,619$  odrzucono hipotezę zerową o braku związku pomiędzy badanymi próbkami, przyjęto zatem istnienie korelacji pomiędzy nimi.

Obliczenia statystyczne przedstawione na przykładach par próbek L i R oraz I i IV przeprowadzono dla wszystkich par próbek zawierających ślady z lewej i prawej

ręki w obrębie każdego zestawu oraz dla par zestawów, w których brano pod uwagę sumę cząstek z obydwu rąk. Ostateczne wnioski z tych obliczeń w postaci stwierdzenia istnienia (+) lub braku (–) korelacji przedstawiono w tabeli VIII oraz IX. W tabeli IX uwzględniono także wyniki badań śladów powystrzałowych uzyskane dla przytoczonych przypadków i ich relacje w stosunku do materiału eksperymentalnego. Nadmienić należy, iż w większości przypadków uzyskano wysokie wartości współczynników korelacji zbliżone do jedności, a więc świadczące o silnej korelacji, a tym samym o dużym wzajemnym podobieństwie badanych próbek. Prawdopodobieństwa związane z hipotezą zerową o braku korelacji były wówczas niższe od założonego poziomu ufności  $\alpha = 0,05$ .

Na podstawie tabeli VIII można przyjąć, iż pozostałości powystrzałowe, jakie osadzają się na dłoniach strzelającego oburącz, są jakościowo skorelowane, tj. wykazują wzajemne podobieństwo.

Zawarte w tabeli IX wyniki badań uzyskane dla zestawów eksperymentalnych potwierdzają zaobserwowane wcześniej wzrokowo ich wzajemne podobieństwo (z wyjątkiem wyróżniającego się zestawu III). Wyniki uzyskane dla poszczególnych przypadków wykazują zdecydowane podobieństwo nie tylko do zestawu IV (reprezentującego ograniczony zbiór klas cząstek ze względu na utratę ich części po umyciu rąk), lecz także do zestawów eksperymentalnych V–VII, które charakteryzują się obecnością dużej liczby cząstek (na skutek co najmniej stukrotnego przykładania materiału przylepnego do dłoni osoby strzelającej). Dane te także różnią się od zestawu eksperymentalnego III.

Podsumowując przeprowadzone badania śladów powystrzałowych otrzymanych w efekcie użycia pistoletów P-64 lub P-83 i amunicji wzór Makarow, kaliber 9 mm, należy stwierdzić, iż spośród całej populacji metalicznych śladów powystrzałowych pochodzących ze spłonki najliczniejszą grupę stanowią indykatywne cząstki zawierające antymon, zaś trójskładnikowe cząstki unikatowe (Pb-Sb-Ba) występują w znikomych ilościach i mogą być prawie natychmiast usunięte już po jednokrotnym umyciu rąk. Spostrzeżenia te, dokonane na podstawie materiału eksperymentalnego, pozostają w zgodzie z wynikami ekspertyz przeprowadzonych w sprawach dotyczących postrzałów, w których materiał dowodowy stanowiły różnorodne podłoża, na ogół trudniejsze w badaniach zarówno z powodu swojej natury (faktura tkaniny, wilgotność tkanek), jak i zanieczyszczeń (ślady gleby, plamy krwi itp.). Ponadto materiał ów był z reguły dostarczony po upływie pewnego czasu i po wykonaniu na nim zabiegów, które mogły sprzyjać utracie śladów powystrzałowych (ogłędziny, pakowanie, a w przypadku tkanek – wycieranie plam krwi, golenie skóry owłosionej itp.).

Tak więc fakt ujawnienia jedynie cząstek indykatywnych, jedno i dwuskładnikowych oraz brak cząstek trójskładnikowych w zabezpieczonym materiale nie powinien być pominięty w sposobie formułowania opinii. W takich przypadkach wnioskowanie w kategorii prawdopodobieństwa wydaje się uzasadnione, gdyż może wnieść istotny wkład do sprawy.

Zaobserwowano, że tym więcej cząstek powystrzałowych przenosi się na materiał przylepny, im więcej wykona się przyłożen stolika do badanego podłoża podczas pobierania próbki.

Szczegółowa analiza wyników z przeprowadzonych badań, zarówno wzrokowa, jak i dokonana za pomocą nieparametrycznych metod statystycznych: współczynników korelacji rangowej  $\tau$  Kendalla i  $R$  Spearmana pozwoliła na stwierdzenie podo-



bieństwa proporcji, w jakich występują cząstki o określonym składzie pierwiastkowym w poszczególnych próbkach. Wykazano więc powtarzalność wyników uzyskanych dla próbek eksperymentalnych oraz znaczne podobieństwo pomiędzy większością z nich i rzeczywistych próbek dowodowych.

#### WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań kilku zestawów śladów powystrzałowych otrzymanych na drodze eksperymentu z użyciem pistoletów P-64 lub P-83 i amunicji wzór Makarow, kaliber 9 mm, stwierdzono, że ich powtarzającą się cechą jest występowanie pośród całej populacji metalicznych śladów powystrzałowych pochodzących ze spłonki dość dużej liczby indykatywnych cząstek antymonowych oraz bardzo małej liczby trójskładnikowych cząstek unikatowych (Pb-Sb-Ba). Cząstki tej klasy, podobnie jak cząstki innych słabo reprezentowanych klas, mogą być usunięte już po jednokrotnym umyciu rąk. Taki sam lub bardzo zbliżony układ śladów obserwuje się w przypadkach materiałów dowodowych dotyczących spraw postrzałowych z użyciem tej samej broni i amunicji. Zatem fakt ujawnienia w zabezpieczonym materiale jedynie cząstek indykatywnych, jedno i dwuskładnikowych przy braku cząstek trójskładnikowych nie powinien być pomijany w sposobie formułowania opinii. Wnioskowanie z użyciem skali prawdopodobieństwa wydaje się wówczas w pełni uzasadnione.

Spośród wielu czynników mających wpływ na ilość i jakość pozostałości powystrzałowych dostępnych badaniom laboratoryjnym dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości (rodzaj użytej broni i amunicji, liczba strzałów, odległość broni od badanego podłoża, warunki atmosferyczne w jakich nastąpił strzał, czas, jaki upłynął od zdarzenia do momentu pobrania materiału dowodowego i wiele innych czynników, które nie zawsze można kontrolować), najistotniejszy wpływ wydaje się mieć sposób zabezpieczenia materiału dowodowego, w szczególności liczba przyłożeń materiału przyklepnego do badanego podłoża, np. ręk osoby podejrzanego. Tylko wielokrotne (co najmniej stukrotne) przykładanie stolika z materiałem przyklepnym gwarantuje zebranie dużej liczby cząstek powystrzałowych i skoncentrowanie ich na stosunkowo niewielkiej powierzchni, co warunkuje optymalizację czasochłonności i pracochłonności badań laboratoryjnych tych śladów.

Za pomocą nieparametrycznych metod statystycznych: współczynnika korelacji rangowej  $\tau$  Kendalla i  $R$  Spearmana potwierdzono powtarzalność wyników uzyskanych dla próbek eksperymentalnych oraz wykazano podobieństwo większości z nich do rzeczywistych próbek dowodowych.

#### Podziękowanie:

Autorka pragnie podziękować Panu Grzegorzowi Zadorze z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego za pomocną dyskusję dotyczącą statystycznego opracowania wyników analitycznych.