



APPLICATION OF ELECTRON MICROSCOPY, X-RAY SPECTROMETRY AND COMPUTED MICRO-TOMOGRAPHY FOR CHARACTERISATION OF GUNSHOT RESIDUE DEPOSITION IN TEXTILE AT CLOSE RANGE

Zuzanna BROŻEK-MUCHA¹, Patrycja BOROWSKA^{1,2}, Jacek TARASIUK³, Sebastian WROŃSKI³

¹ *Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

² *Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Kraków, Poland*

³ *AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland*

Abstract

A study of the distribution of gunshot residue originating from a hunting rifle on knitted cotton fabric depending on shooting distance was performed using scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectrometry, X-ray fluorescence micro-spectrometry, and micro-computed tomography. An information on the mechanism of interactions of the projectile and combustion gasses together with solid gunshot residue and cotton knitted fabric was obtained in both macro and micro scale. Characterisation of the systems of spherical inorganic gunshot particles and comparison to these originating from small arms provided an experimental confirmation that their properties as well as their movement and suspension in the air being described according to the Stokes law are similar to each other. This finding provided a scientific contribution to reasoning on shooting distance from the identification of gunshot residue as the only evidence in cases, when reference firearm and ammunition are not available for forensic examinations.

Keywords

Spherical particles; Gunshot residue; Gunshot patterns; Cotton knitted textile; Hunting rifle cal. 12/70 cartridges; Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry; Micro-X-ray fluorescence spectrometry; X-ray computed micro-tomography.

Received 11 November 2020; accepted 4 March 2021

1. Introduction

The knowledge on the mechanism of dispersion and deposition of gunshot residue (GSR) in the nearest vicinity of the shooting gun can be useful in reconstruction of shooting incidents (Blakey, Sharples, Chana, Birkett, 2018; Luten, Neimke, Barth, Niewöhner, 2018). GSR samples are collected from various substrates related to certain incident and later analysed in forensic laboratories by means of various microscopic and spectrometric techniques (Brożek-Mucha, 2017a, 2017b; Dalby, Butler, Birkett, 2010; Vachon,

Martinez, 2019). Detection of the microscopic spherical particles being characteristic for rather rare composition of lead, antimony and barium, in the case of the majority of primers in firearm ammunition, demands a specific and selective technique such as scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX; Brożek-Mucha, 2014, 2019; Dmitruk, Brożek-Mucha, 2018). The unburned or partially burned smokeless propellant grains can be identified with Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and Raman spectrometry (Bueno, Lednev, 2014; López-López, Merk, García-Ruiz, Kneip, 2016).

Volatile residue of the propellant can be detected inside the barrel or inside a spent cartridge by means of gas or liquid chromatographic methods for the assessment of the time elapsed since the last discharge (Gallidabino, Romolo, Weyermann, 2017a, 2017b).

Detection and characterisation of various types of gunshot residue may contribute to answering questions about the relation of a person with the fact of using a gun, type and calibre of gun and ammunition used, mutual position of people and objects in the crime scene and shooting distance estimation. In particular, the assessment of the shooting range serves to differentiate between homicide and suicide cases. The standard procedure relies on the colouring reactions of some chemical compounds with nitro groups or heavy metals, however the gun and a load of ammunition ought to be available for the test shootings (Niewöhner et al., 2015), which is a rare case in the majority of the examined shooting incidents. Therefore, at least approximation of the shooting range remains an important problem to be solved by forensic experts. This can be achieved by an initial visual assessment of the shooting patterns, i.e., the presence and intensity of the soot, and then supported by instrumental analysis for detection of partially burned propellant particles, metals, fragments of bones, etc. (Rijnders, Stamouli, Bolck, 2010; Brożek-Mucha, Zdeb, 2018; Brożek-Mucha, Nunziata, Ross, Mucha, 2019). The general knowledge on the fate and behaviour of all types of GSR can be very useful in everyday casework (Dalby et al., 2010; Blakey et al., 2018; Luten et al., 2018). Also studies of distribution of inorganic GSR originating from small arms on the surface of cotton fabrics proved to be useful for shooting distance estimation, especially within the intermediate range of 50–100 cm in cases of lack of gun and ammunition for test shots (Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b). However, there are not many publications dealing in similar manner with inorganic GSR originating from shotguns and rifles.

This publication presents results of thorough characterisation of systems of inorganic GSR originating from hunting rifle and ammunition cal. 12. The study was inspired by a real case of careless handling of a weapon. Two people were handling a rifle to each other, while standing on a ladder one above the other in an abandoned building. One man was shot death into the chest through his knitted cotton T-shirt. There were no witnesses to this incident. Detailed forensic examinations towards the presence of GSR particles in samples collected from the hands and clothing of both men, besides other evidence probes, did not deny the version given by the suspect, however could have been

an effect of other scenarios too. In these circumstances the court demanded an additional opinion leading to recreating the crime scene, in which the key role played an assessment of the shooting distance. Due to a limited ammunition of the lot used in the examined incident that was found in the crime scene a series of six test shots to white knitted cotton textile of the same type as the victim's T-shirt was performed using the evidence rifle and the available ammunition. Visual inspection of the shooting patterns supported not only the initial exclusion of a contact shot but also enabled the experts to assess the intermediate shooting distance to be in the range of about 50–70 cm. This statement was sufficient for the purposes of this case. To make up for the lack of publications on the properties of GSR originating from shotguns and rifles that would provide a scientific support for forensic opinions in other cases of similar scenarios, the obtained shooting patterns were subjected to complex instrumental analysis. The aim of the study was firstly to gather an information on the GSR deposition and effects of the interaction of the projectile, the wad, combustion gases and solid gunshot residue of cal. 12 ammunition on the knitted fabric used for the popular T-shirts. Secondly, the obtained results were evaluated taking into account the fate and behaviour of the systems of the inorganic particles detected in the collected samples.

2. Experimental

2.1. Materials

White cotton knitted fabric, suitable for popular T-shirts, was cut into fragments of sizes ca. 40 × 40 cm. Each fragment was pinned to a fibreboard and shot once from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm using a hunting rifle cal. 12 and cartridges cal. 12/70 W8MP (FAM Pionki, Poland) that had lead projectile of Brenneke type 16.5 mm gauge, weight 29.5 g; plastic wad 8.3 mm gauge. The test shooting was performed in an outdoor shooting gallery. The shot fabric fragments were placed in separate paper envelopes and the collected spent cartridges in separate plastic bags.

From the surface of each textile fragment in the circumference of 10 cm around the gunshot hole, microtraces were collected using 12 mm aluminium stubs with adhesive carbon tabs by TAAB Laboratories Equipment Ltd. (Berks, Great Britain). Twelve pressings to each surface of interest were made with a single stub in equal distances such as hours in the face of clock. Samples of inorganic GSR were also

collected from the interior of the spent cartridge cases using a cotton swab that was turned over the surface of the adhesive tab.

Stubs with collected particles were covered with a conductive layer of carbon using a sputter JEC-530 (Jeol, Tokyo, Japan) to avoid electric charging of the specimen surface.

For examinations by μ -XRF residue from interior of the cartridge was shackled onto an adhesive tab placed on a plastic slide.

The fragments of cotton woven fabric were later subjected to μ -CT examinations. It was necessary to cut them to dimensions ca. 5×5 cm with a bullet hole in the centre, so that they could be placed in the sample chamber of the equipment.

2.2. Methods

Visual assessment of the gunshot patterns in the knitted fabric as well as preparation of specimen for instrumental analysis was performed using an optical microscope SMZ645 (Nikon, Tokyo, Japan).

For the detection and characterisation of the populations of GSR particles SEM-EDX method was used. The prepared specimens were placed inside the sample chamber of a scanning electron microscope JSM-6610LV (Jeol, Tokyo, Japan) with an energy dispersive X-ray spectrometer SDD X-Max80/INCA Energy (Oxford Instruments Ltd., High Wycombe, Great Britain). The detector is a SATW (super atmospheric thin window) protected and its resolution is 128 eV for $\text{MnK}\alpha$ at 10,000 counts. The following measurement conditions were applied for the qualitative characterisation of the residue collected from the interior of selected cartridge cases: accelerating voltage: 20 kV, live time: 20 s, magnification in the range of 350–2000 times.

The automatic identification of GSR was performed with an INCAFeature/GSR program (Oxford Instruments Ltd., High Wycombe, Great Britain). The program automatically searches for particles of defined features subsequently analysing rectangular frames, into which the whole area of the stub is divided. The number and the size of frames depends on the applied magnification. The initial setup of the program embraces defining the positions of the stub as well as the Co/Rh standard to establish the range of the back-scattered electron signal, the expected chemical classes of the particles, the limits of the particle size and their number within a frame has to be established. The chemical classes of particles are defined by setting the list of contributing elements within broad ranges of their composition, typically between 0 and 100%. The

measuring setting aimed at particles of about 1 μm in diameter not to be missed (Table 1). However, if smaller particles would be located in the path of the scanning electron beam, the system will detect them.

Table 1

Analytical conditions of the automatic search for GSR by means of SEM-EDX method

Parameters of the automatic search	
Magnification	120x
Accelerating voltage	20 kV
Working distance	10 mm
Acquisition time for single particle	20 μs
Minimum size of the particle	1.063 μm
Size of scanned area	88.9 mm^2
Size of single frame	0.889 mm^2

A specimen with residue collected from the interior of a cartridge case onto a carbon stub with an adhesive tab without further preparation was placed inside the sample chamber of a micro-spectrometer of X-ray fluorescence model Atlas M, Iridium Ultra ver. 2.3F [IXRF Systems, Austin, Texas (Rh X-ray tube: 50W, 50 kV, 1000 mA; polycapillary collimation down to 5 μm , SDD 80 mm detector thin window protected, resolution 140 eV for $\text{MnK}\alpha$ at 10,000 counts)]. The apparatus is hyphenated with x, y, z motorised stage providing the possibility of mapping (Table 2).

Table 2

Analytical conditions of the experiment by means of μ -XRF method

Parameters of μ -XRF measurements	
Voltage of the rhodium lamp	50 kV
Intensity of beam	1000 μA
Detector count time	2 s
Time of analysis a single particle	80 min
Angle of incidence the analysing beam on the surface of the sample	90°

The micro tomography measurements presented in this paper were performed using “nanotom 180N” device produced by GE Sensing & Inspection Technologies phoenix-ray GmbH, (Wunstorf, Germany). The machine is equipped with nanofocus X-ray tube with maximum 180kV voltage. The tomograms were registered on Hamamatsu 2300×2300 pixel detector. The reconstruction of measured objects was done with the aid of proprietary GE software datosX ver. 2.1.0

with the use of Feldkamp algorithm for cone beam X-ray CT (Feldkamp, Davis, Kress, 1984). The post reconstruction data treatment was performed using VGStudio Max 2.1 (Volume Graphics GmbH, editor. Reference Manual VG Studio Max Release 2.0; <http://www.volumegraphics.com/en/products/vgstudio-max/8.10.2013>) and free Fiji software (Schindelin, Arganda-Carreras, Frise, 2012). All the examined specimens were scanned at 100 kV of source voltage and 150 μ A, with a rotation of the specimen of 360 degrees in 2400 steps. The exposure time was 500 ms and a frame averaging of 3 and image skip of 1 was applied, resulting in a scanning time of 100 minutes (Table 3). The reconstructed images had a voxel size of $(20.0 \mu\text{m})^3$. Before carrying out an appropriate analysis, data were subjected to filtering process using 3D median filter with 3 pixels windows. The binarization with specified local threshold was used to segmentation of the particle in the samples. Then the distribution of particle size was determined using the 3D Objects Counter plug-in available in the BoneJ package for ImageJ software (Doubé et al., 2010).

Table 3

Analytical conditions of the experiment by means of μ -CT method

Parameters of μ -CT measurements	
Max accelerating voltage	180 kV
Min size of voxel	500 nm
Min size of perceptible detail	300 nm
Detector resolution	2300 $\times$ 2300 pixels
Pixel size	50 mm
Max mass of the sample	2 kg
Max diameter of analysed object	12 cm
Max height of analysed object	15 cm

3. Results and discussion

3.1. Visual inspection of the shooting patterns

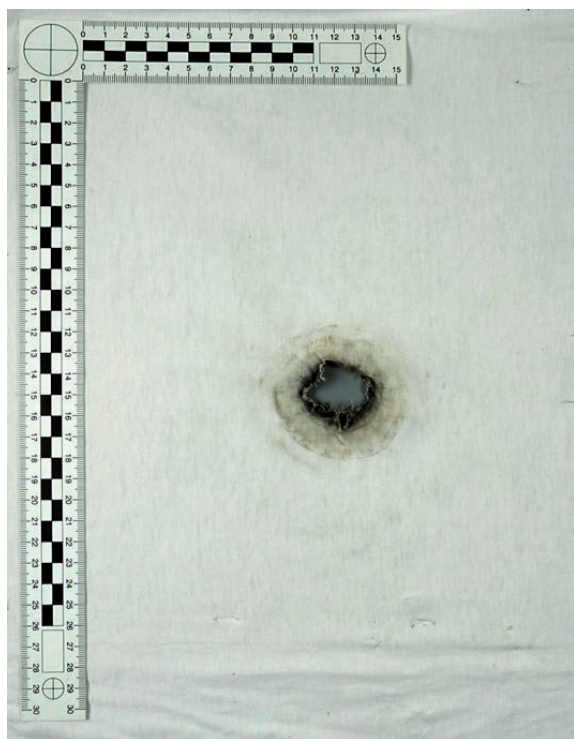
Initial steps of the protocol of forensic examinations of the probes towards the shooting distance estimation is visual and microscopic assessment and possibly isolation of microtraces for further instrumental analyses. Contrary to many works published so far that focused on gunshot patterns in cotton woven fabric obtained with small arms (see e.g. Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b), the subject of the presented

examinations were gunshot damages and patterns in knitted cotton fabric caused by the use of hunting rifle cal. 12. Gunshot patterns in fragments of the fabric were obtained for the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm and are presented in Fig. 1 to illustrate the major changes of their appearance depending on the shooting distance. The following sizes of gunshot holes were observed for the subsequent shooting distances, beginning from the contact shot: 34 $\times$ 32 mm, 28 $\times$ 24 mm, 41 $\times$ 25 mm, 30 $\times$ 24 mm, 28 $\times$ 15 mm, 30 $\times$ 24 mm, 28 $\times$ 15 mm, 20 $\times$ 20 mm, respectively. These sizes of damages exceed the calibre of the lead projectile. Moreover, additional effects of the plastic wad can be observed, such as a cross-like impression for the distance 50 cm (Fig. 1e) and second damage below the main hole for the distance of 70 cm (Fig. 1f).

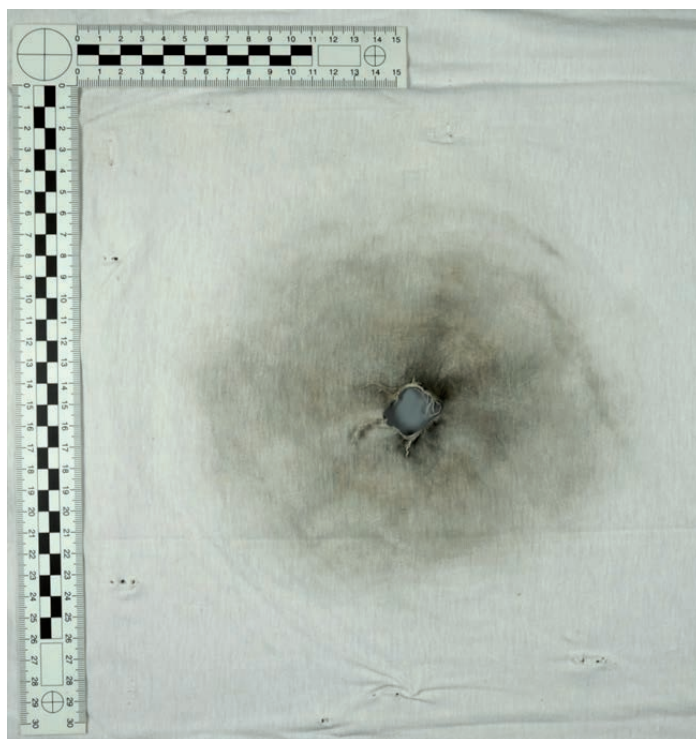
It is worthwhile underlining that the shape of the contact shot hole (Fig. 1a) significantly differs from a cross-like shape being typical for woven fabric. All gunshot holes, except for the main one for shooting distance 70 cm (Fig. 1f), demonstrate irregular shape and the edges and protruding threads bent away of the fabric plane. Both relatively large sizes of the gunshot holes and their rather irregular shapes can be attributed mainly to the calibre of the hunting rifle ammunition, including the presence of the plastic wad, and also partially to the structure of the knitted fabric, in which breaking of a single thread may cause a great loss in its course leading to a large discontinuity in the fabric. The shape and dilution of the pattern of soot and grains of unburned or partially burned grains of smokeless powder with the distance of shooting can be practically observed by eye (Fig. 1), however the contribution of the microscopic residue of the primer and possibly of the bullet to the visible dark area of the pattern as well to its seemingly clean area had to be established by means of collecting specimens and their analysis with SEM-EDX technique.

3.2. Distribution of primer gunshot residue on targets

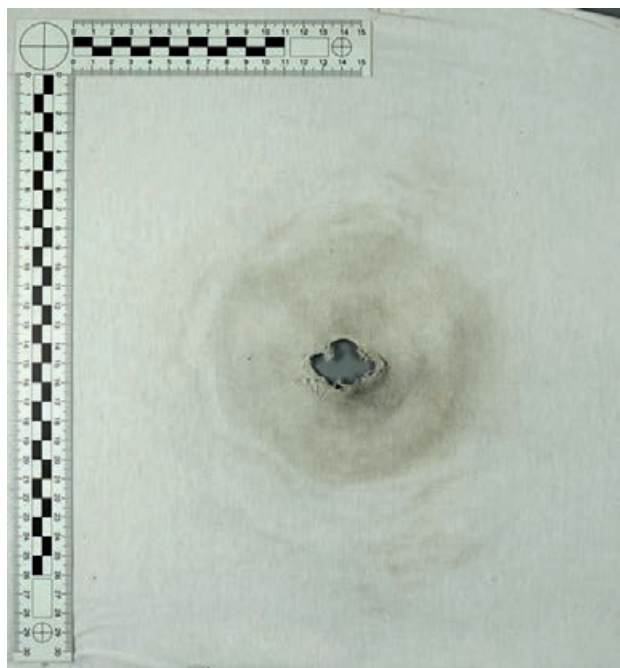
Results of SEM-EDX analysis performed in the automatic manner for each specimen obtained for different shooting distances contain a great amount of information about inorganic component of GSR, being considered both as an individual particles as well as the whole system of particles detected in the specimen, e.g. the stage coordinates, elemental content, assigned class, size, shape factor, effective circle diameter, etc. Among these parameters, the chemical content being the base of particle classification as well as the



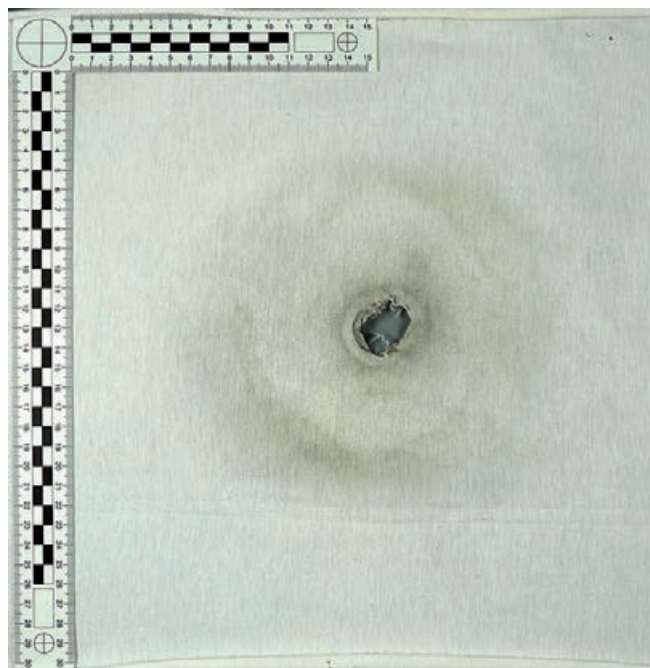
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. A general view of gunshot patterns and the sizes of textile damages obtained for the following shooting distances: 0 cm (a), 10 cm (b), 20 cm (c), 30 cm (d), 50 cm (e) and 70 cm (f).

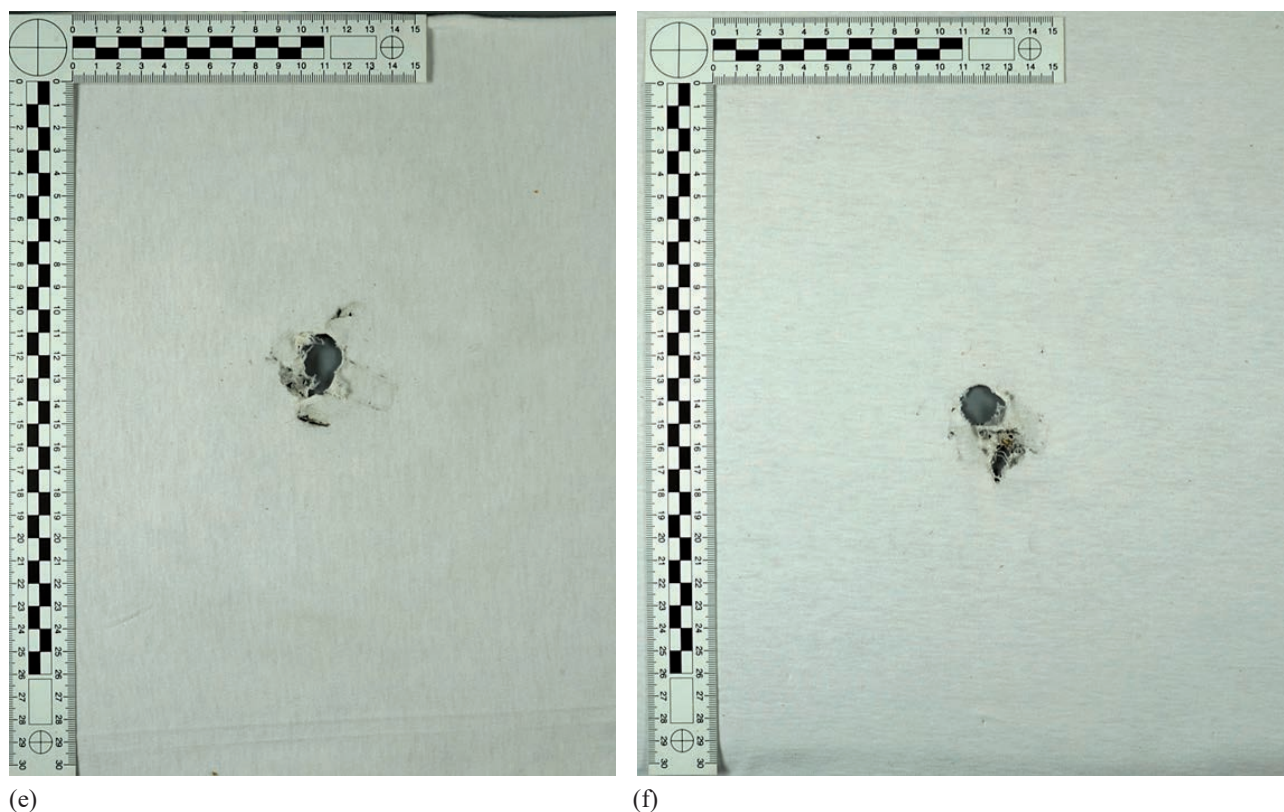


Fig. 1. A general view of gunshot patterns and the sizes of textile damages obtained for the following shooting distances: 0 cm (a), 10 cm (b), 20 cm (c), 30 cm (d), 50 cm (e) and 70 cm (f).

morphological features are most commonly used for practical purposes. The spherical shape confirmed by a manual collection of the image and an X-ray spectrum together with the span of sizes are confirmatory for the origination of the detected particles from a fire-arm discharge.

Varying numbers of inorganic particles, from several hundred to several thousand, were obtained for each specimen collected from the surface of the fragments of fabric (Table 4). The highest number of GSR has been found in a sample for the shooting distance of 10 cm, and then generally smaller numbers of particles were observed, however with one exemption in the case of sample 50 cm demonstrating a higher number of GSR than could have been expected from the occurring decreasing trend.

Due to the uniqueness of each shot, the complex mechanism of expansion of the cloud of gunshot residue as well as to the fact that the subject of measurements is always an unknown part of generated particles, their raw numbers usually provide only rough information about the sample, although very useful in some cases, e.g. when a silenced gun was used or GSR

are collected from different substrates (Rijnders et al., 2010; Brożek-Mucha, 2011; Charles, Lannoy, Geusens, 2013).

As demonstrated earlier for three repetitions of the same experiment of a single shot and samples

Table 4
Numbers of the metallic particles revealed by means of SEM-EDX method in the studies samples

Distance [cm]	0	10	20	30	50	70
Class						
SbBaPb	134	3100	1961	3939	3791	3610
SbBa	4	157	126	139	382	124
SbPb	19	9771	4861	2394	3518	4767
BaPb	0	157	295	257	629	224
BaAl	30	1800	1922	1633	1673	1281
BaSi	14	71	70	28	236	38
Sb	26	129	70	61	509	43
Pb	587	9071	2696	1733	4645	1362
Total	814	24256	12001	10184	15383	11449

of particles collected from hands and clothing of the shooter as well as from cotton fabric target in 50 cm distance from the muzzle of the barrel, the relative standard deviation of numbers of certain class of GSR particles, being revealed in the specimen, varied from about 40% to more than 110%, whereas for the frequency of occurrence of these particles the RSD was included within about 7% to about 30%, similarly for the mean diameter of particles in a specimen RSD varied between about 3% and 30% (Brožek-Mucha, 2009).

Thus, the normalisation of the obtained numbers of particles belonging to a group was performed to make it possible to compare systems of particles obtained in each sample. According to the following formula the number of particles of certain class N_i was transformed into the frequency of occurrence f_i , i.e., a fraction of the total number of the particles found in a sample:

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i},$$

where N_i – number of particles of i -th class.

3.2.1. Dependence of the chemical composition of GSR on the distance from the muzzle

For samples collected from the surroundings of the gunshot hole in the woven fabric shot through from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm frequencies of occurrence were calculated for the following chemical classes: SbBaPb, SbBa, SbPb, BaPb, BaAl, BaSi, Sb, Pb of the revealed particles. The obtained results are presented in Fig. 2.

Among all classes of the detected particles the most pronounced are the following ones: SbBaPb, SbPb, BaAl, and Pb that contain lead in three out of four classes. The relative amount of the three-component particles, PbSbBa, generally increases with the distance of shooting, with an exception for 30 cm, whereas the fraction of lead particles, very high at the contact shot, 0 cm, decreases with the shooting distance, with an exception for 50 cm. The remaining classes do not demonstrate any particular dependence on the shooting of distance. The observed distribution of chemical classes of particles in relation to the shooting distance differs from the ones examined for small arms, e.g. Makarov 9 mm, Luger 9 mm and 7.65 Browning (Brožek-Mucha, 2009, 2011, 2017b) that may be attributed to the different calibre of ammunition, including the presence of the plastic wad, the length of barrel, however, predominantly to the chemical composition of the primer. Nonetheless, there is one common feature of the present results with these published earlier: a very great relative amount of lead in the population of particles collected from the surrounding of a contact shot hole. This clearly supports the hypothesis that for contact and the nearest vicinity shots there is a great contribution of lead from the projectile in addition to the gunshot residue originating solely from the primer. This corroborates with the hypothesis of Carreras and Palma (1998) that GSR preceding the projectile mostly contribute to GSR deposited at contact and the nearest vicinity category of shooting distance.

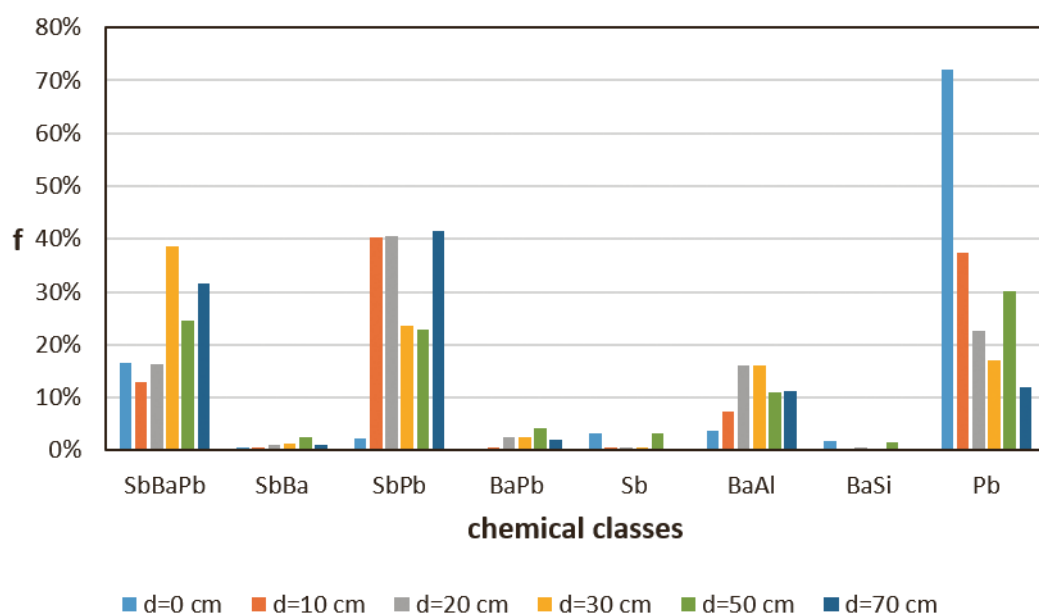


Fig. 2. Frequencies of occurrence f of chemical classes of particles in samples taken from fragments of cotton woven fabric shot from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm.

3.2.2. Dependence of the size of GSR on the distance from the muzzle

Particles detected in each sample were sorted according to the ranges of their equivalent circle diameter, ECD, expressed in micrometers, established by the program INCAFeature GSR, according to the following formula:

$$ECD = \sqrt{\frac{4 \cdot \text{area}}{\pi}}$$

The following ranges of particle diameters were chosen: (0–0.99), (1.0–1.99), (2.0–2.99), (3.0–3.99), (4.0–4.99), (5.0–9.99), (>10.0) μm . Frequencies of occurrence of particles of certain size range obtained for samples taken from fragments of cotton woven fabric shot from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm are presented in Fig. 3. It is worthwhile underlining that the system of particles taken into account for calculations embraced all the detected particles in the specimen, including these of smaller diameter than the lower value resulting from parameter setting (1.063 μm ; Table 1). The measuring setting guarantees that particles of about 1 μm in diameter would not be missed during the search, however, smaller particles would be detected and classified when located in the path of the scanning electron beam.

For all of the examined samples the majority of particles are of the smallest size in the ranges of sub-microns to about 2 μm . Bigger particles may occur at every distance but their relatively greater

amounts were observed for longer distances from the muzzle. Generally, the distributions of the size of the particles become more flat demonstrating that the relative contribution of larger particles grows with the distance from the muzzle, starting already from 20 cm. The trend of maximum and average value of particles diameter growing with the shooting distance can also be seen in Table 5 for the entire population (100%) of particles in the sample. Table 5 comprises also the average and the maximum values of particles for 99% and 95% of all detected particles in each specimen starting from the lower limit of the size of the detected particles, i.e., 0.60 μm . Thus, it was established that 95% of the particles detected in the specimen have diameters up to 5.00 μm and 99% of the population up to 10 μm .

Examples of large particles collected from the surface of the cotton targets at each of the tested distance are presented in Fig. 4. One can observe that all of them represent details on their surface that are similar to each other as well as to the residue collected from the interior of the reference cartridge case presented in chapter 3.3.

Results of the chemical and morphological characterization of inorganic component of GSR with SEM-EDX demonstrated that the distributions on targets in the dependence on the distance from the muzzle are similar in general terms to these obtained for small weapon calibres, e.g. 9 mm Makarov, 9 mm Luger and 7.65 Browning (Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b).

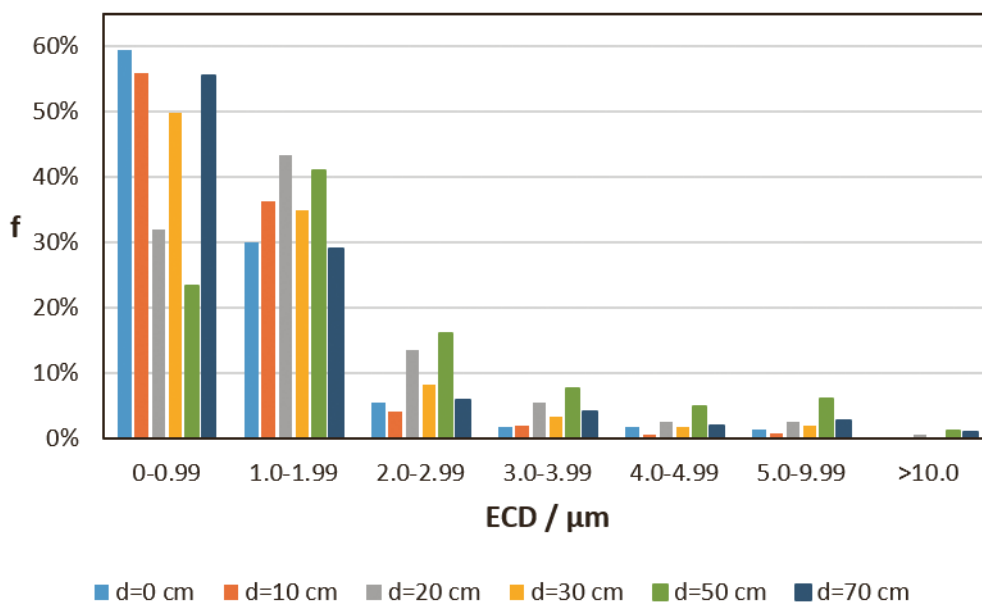


Fig. 3. Frequencies of occurrence f of the equivalent circle diameter ECD of particles in samples taken from fragments of cotton woven fabric shot from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm.

Table 5

Sizes of inorganic particles revealed by means of the SEM-EDX automated search in samples taken from the circle of 10 cm in radius around the gunshot hole in the knitted cotton fabric depending on shooting distance. Minimum value of the detected particles was 0.60 μm

Shooting distance [cm]	Percentage of particles population beginning with the minimum diameter of 0.60 [μm]								
	100%			99%			95%		
	Average diameter [μm]	Standard deviation [μm]	Maximum diameter [μm]	Average diameter [μm]	Standard deviation [μm]	Maximum diameter [μm]	Average diameter [μm]	Standard deviation [μm]	Maximum diameter [μm]
0	1.12	1.21	14.04	1.02	0.71	3.79	0.91	0.41	2.59
10	1.02	0.79	15.75	0.97	0.51	3.99	0.90	0.35	1.99
20	1.58	1.49	28.01	1.48	1.01	6.99	1.34	0.72	3.79
30	1.21	1.02	10.56	1.15	0.80	5.69	1.02	0.52	2.99
50	1.89	2.00	65.31	1.76	1.34	5.99	1.57	0.96	4.89
70	1.33	1.64	25.54	1.23	1.13	8.99	1.04	0.65	3.79

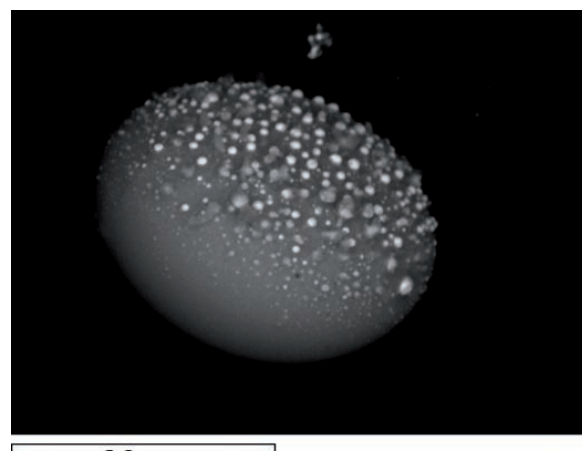
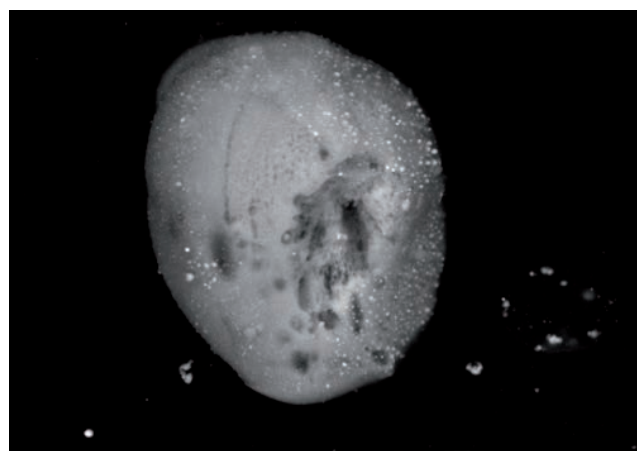
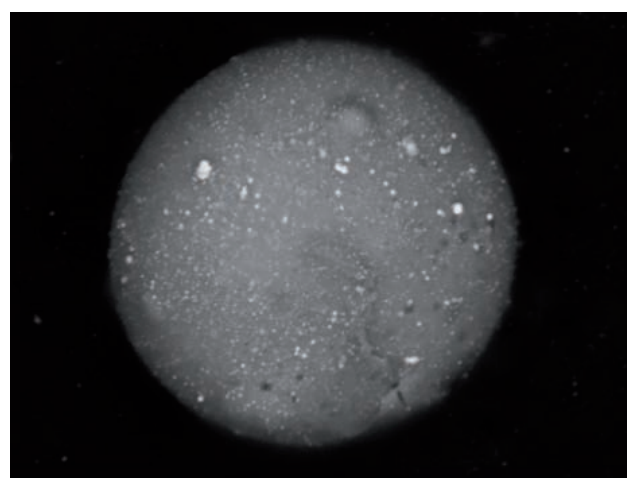
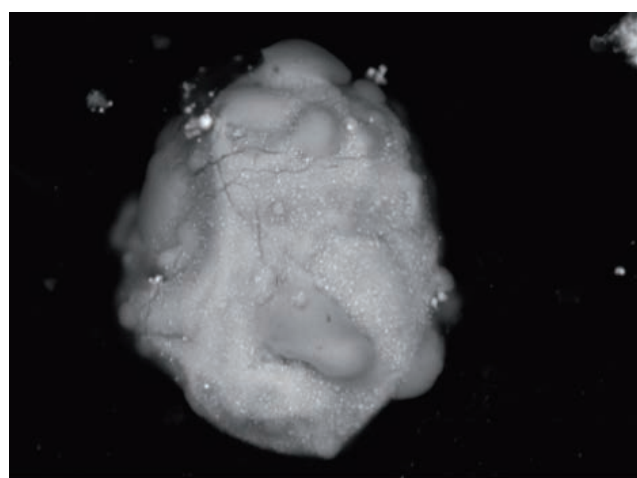


Fig. 4. Backscattered electron images of chosen examples of GSR particles collected from the cotton fabric shot through at the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm.

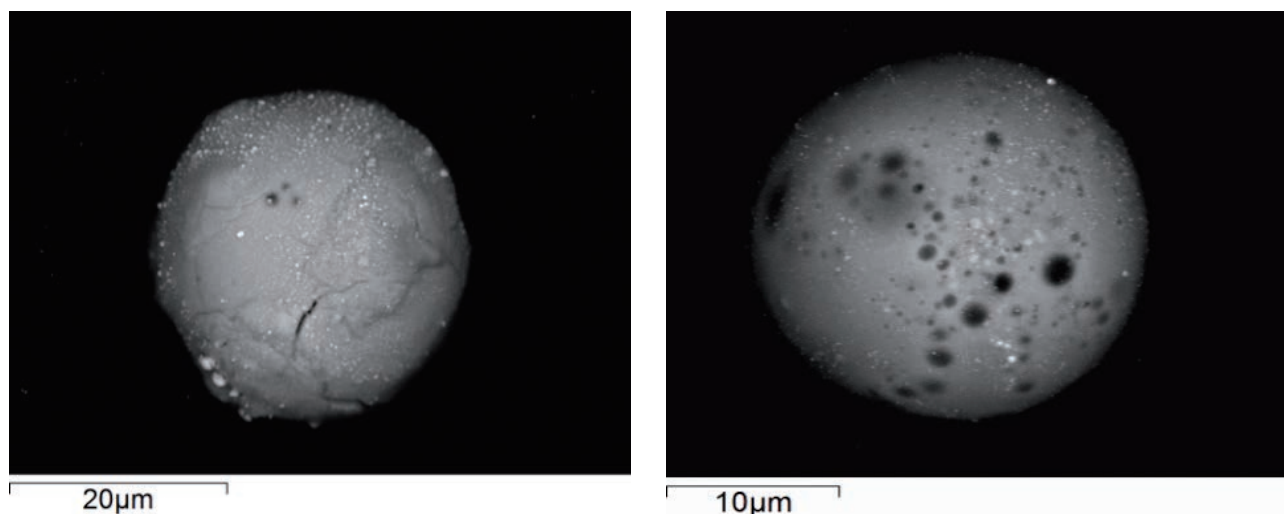


Fig. 4. Backscattered electron images of chosen examples of GSR particles collected from the cotton fabric shot through at the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm.

3.2.3. Overall assessment of the size and chemical contents of populations of GSR particles depending on the shooting distance

Fast camera films and pictures prove that the movement of micron-size gunshot particles in the air is turbulent, however no description of such a complex movement was proposed so far. Instead, experimental results are being obtained and analysed referring to particle movement in a viscose fluid. As attempted by Schwoeble and Exline (2000) and later developed by Fojtašek and Kmječ (2008) the movement a GSR particle in the air can be described using the Stokes law. This has its deficiency demanding the assumption of static conditions and neglecting the turbulence, but is transparent and allows to explain at least some aspects of GSR spread and suspension in the surroundings of the firearm as well as to assess immanent properties of particles themselves being responsible for their behaviour.

The deceleration of a particle can be estimated as a difference between the gravitational force and the buoyancy force, so it depends on the properties of both the air and the particle. For the assumption that the majority of GSR particles reveal spherical shape, the deceleration of a particle depends reciprocally on its density ρ_p and its diameter d :

$$a = \frac{3}{4} C_D \rho_L v^2 \frac{1}{\rho_p d},$$

where:

C_D – air buoyancy coefficient,

ρ_L – air density,

v – velocity of a particle,

ρ_p – density of a particle,

d – diameter of a particle.

To assess the behaviour of the whole population of particles detected within each sample depending on the shooting distance, firstly a parameter ξ , being a reciprocal value of multiplication of the particle diameter and its density, was calculated collectively for each chemical class of particles:

$$\xi_i = \frac{1}{\rho_i \cdot d_i} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \mu\text{m}} \right],$$

where:

ρ_i – mean density of a particle in the i -th chemical class [g/cm^3],

d_i – mean value of diameters of particles in the i -th chemical class [μm].

Secondly, the weighted mean value of ξ was calculated for the entire population of particles in a sample according to the following formula:

$$\langle \xi \rangle = \sum_{i=1}^{i=8} \xi_i \cdot f_i,$$

where:

ξ_i – parameter ξ of the i -th chemical class of particles in a sample,

f_i – frequency of occurrence of particles of i -th chemical class.

Mean values of the diameters of particles for each of the eight chemical classes of the particles present in each sample as well as for the entire population of particles detected within the sample at certain location were calculated according to the following formula:

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_j d_j}{N_j},$$

where:

d_j – diameter of the j -th particle [μm],

N_j – number of particles of the j -th chemical class of particles in certain sample (or the entire population of particles found for a location).

The mean values of the diameter of particles $\langle d \rangle$ detected in samples collected in the dependence on the shooting distance are presented in Fig. 5a.

Data for these calculations, i.e., diameters of the particles as well as the chemical classes assigned to them, are the basic parameters obtained as an output of the automatic search for particles for each sample. The density was estimated as an arithmetic mean value of the densities of the contributing elements in solid state (Table 6) that were taken from physical tables (Wikipedia, the free encyclopedia. List of chemical elements, Retrieved on May 26 2020 from https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_chemical_elements).

Parameter $\langle \xi \rangle$ presented in Fig. 5b in function of the shooting distance demonstrates an overall view of dispersion of GSR particles as a whole their

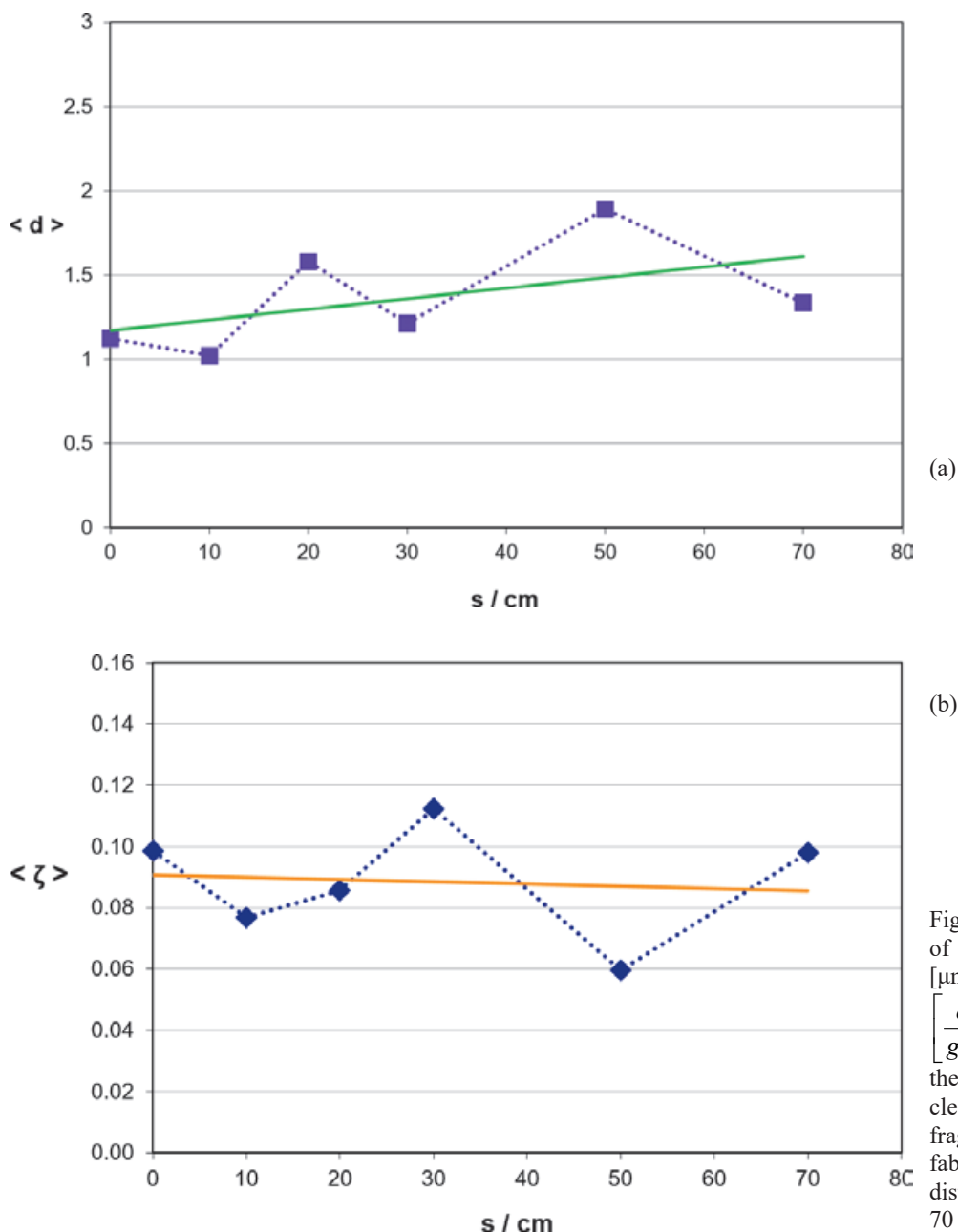


Fig. 5. Weighted mean values of diameters of particles $\langle d \rangle$ [μm] (a) and of parameter $\langle \xi \rangle$ [$\frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \mu\text{m}}$] (b) calculated for the entire population of particles in each sample taken from fragments of cotton woven fabric shot from the following distances: 0, 10, 20, 30, 50 and 70 cm.

Table 6

The densities of particles estimated as average value of the densities of their constituting elements in solid state taken from the physical tables

Particles and their constituting elements	ρ [g/cm ³]
PbSbBa	7.207
PbSb	9.0135
PbBa	7.468
SbBa	5.1395
BaAl	3.91875
BaSi	2.9618
Pb	11.342
Ba	3.594
Sb	6.685
Al	2.698
Si	2.3296

population. One can observe that this parameter, and so the retardation of particles, decreases with the distance from the muzzle. This trend is related to the increase of the average diameter of particles $\langle d \rangle$ as seen in Fig. 5a.

Thus, it has been found that the inorganic component of GSR reveals generally the same behaviour after leaving the barrel of a long arm, as of a small arm. Such a behaviour of inorganic particles might be partially the consequence of the fact that their formation is being completed inside the firearm, unlike the organic component of GSR originating from the

propellant that may burn in the air after leaving the gun barrel. This observation made for a single round of test shots of necessity, is worthwhile further inquiry for other types of long arms, further shooting distances and repetitions of such experiments.

3.3. Characterisation of the cartridge case residue as a reference material

SEM-EDX analysis of residue collected from the interior of three examples of spent cartridges demonstrated a great variability of phases and their shapes that can be seen as various shades of grey in the two backscattered images presented in Fig. 6 that were selected from among many examined features. By means of point analysis of several areas within the particles it was established that there are present two brighter and two darker phases indicating higher and lower average atomic numbers, respectively. The brightest areas consist of lead and most often take the shape of small spheres. Some large fragments of particles of inhomogeneous white and light grey spots are composed of lead and antimony. Large fragments of particles, usually providing the base for the bright droplets, contain either barium, aluminium and oxygen or barium and oxygen. Both the morphological details of the residue from the cartridge case and their elemental contents (Fig. 6) remain in agreement with the morphology (Fig. 4) and the chemical classes (Fig. 2) represented by the populations of particles collected from the surface of the cotton fabric at various shooting distances. However, some of primer compositions, together with some additions of the construction details of the cartridge, may cause some differences in the chemical

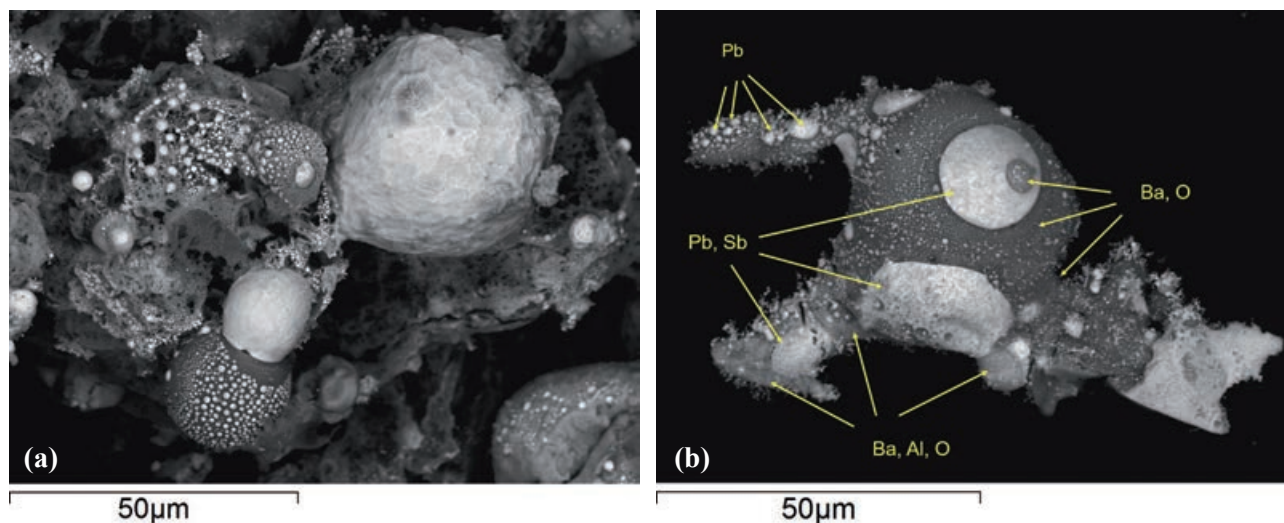


Fig. 6. Backscattered electron images of chosen examples of GSR particles collected from the interior of a spent cartridge case: demonstrating a great diversity of phases (a) and the elements present in the most frequently occurring phases (b).

contents of the residue remaining inside the cartridge case and the air borne residue (Brožek-Mucha, 2007).

In addition, a complementary study of the elemental content of the residue taken from the interior of the cartridge case was performed by means of micro-X-ray fluorescence spectrometry. The option of mapping of an area of a sample was used. Firstly, the whole area of a 12 mm tab with residue collected from a spent cartridge case was scanned and in the next step, the three major characteristic elements: lead, antimony and barium were taken into account. The general view of the specimen, i.e., X-ray image and the elemental maps of lead, antimony and barium are presented in Fig. 7 and detailed scans for a chosen feature in Fig. 8.

One can observe in Figs. 7 and 8 that the distribution of lead, antimony and barium very often do not overlap completely. As the X-ray beam is penetrating

the specimen much deeper than the electron beam in SEM, the differences in distribution of these elements indicate the heterogeneity throughout the body of the particle, not only on its surface.

According to many authors as well as to our own experience, XRF techniques proved to be useful to *in situ* analysis on clothing or deteriorated tissues in shooting cases and in other forensic examinations (Jansen, Knijnenberg, Stamouli, 2015). Here, the analysis of large and complex particles taken from the interior of cartridge cases with the μ -XRF and the option of mapping demonstrated not only the presence of the most characteristic elements: lead, antimony and barium, but also their distribution within the body of a particle. Although the limit of detection of XRF technique is greater than that of SEM-EDX, point analysis of selected particles did not reveal any additional heavy

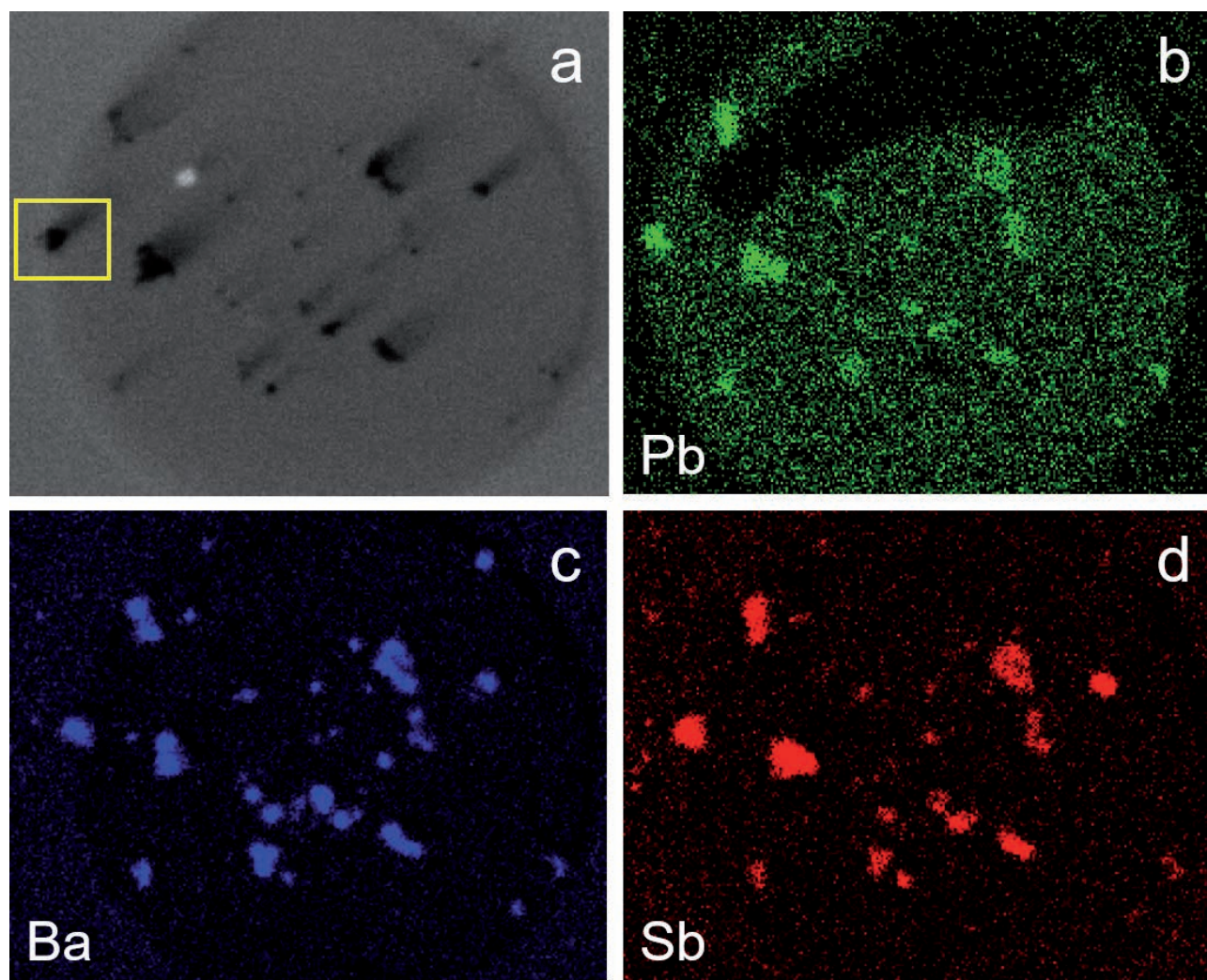


Fig. 7. An X-ray image of a sticky tab with residue from spent cartridge case (a) and its elemental maps: lead (b), barium (c) and antimony (d).

trace elements to the ones detected by means of SEM-EDX for this particular ammunition.

3.4. 3D insight into the edges and the nearest surroundings of gunshot holes in the knitted cotton fabric

The application of micro tomography technique for examinations of gunshot holes in fragments of cotton fabric shot in contact and subsequently from the growing distances of 10, 50 and 70 cm provided a unique possibility of simultaneous visualising 3D distribution of inorganic gunshot residue and the damages of knitted cotton fabric. Inspection into the image of the contact shot hole and its surroundings (Fig. 9a) clearly demonstrates the presence of regular ring of GSR around the edges of the hole – visible in the xy plane – and the ends of threads and fibres being bent

behind the xy plane, i.e., along the direction of the bullet inlet that is visible in xz plane. Images obtained for further distances (Fig. 9b–d) reveal irregularity in the distribution of GSR as well as in the position of fragments of fabric and threads around the hole in the relation to the xy plane, which are bent both towards the front and the back of the fabric plane. This effect is mainly pronounced for the hole in the fragment shot from the distance of 10 cm (Fig. 9c), the surface of which most probably suffered the greatest interaction with the propellant combustion gases. The further the shooting distance, the damages of the fabric at the edges seem to reflect less dynamic interactions, which complies with the general trend of gunshot patterns changes with the distance as shown in Fig. 1.

The resolution of 20 μm obtained during the $\mu\text{-CT}$ analysis enabled us to observe greater particles than these in the SEM-EDX technique, as well as their

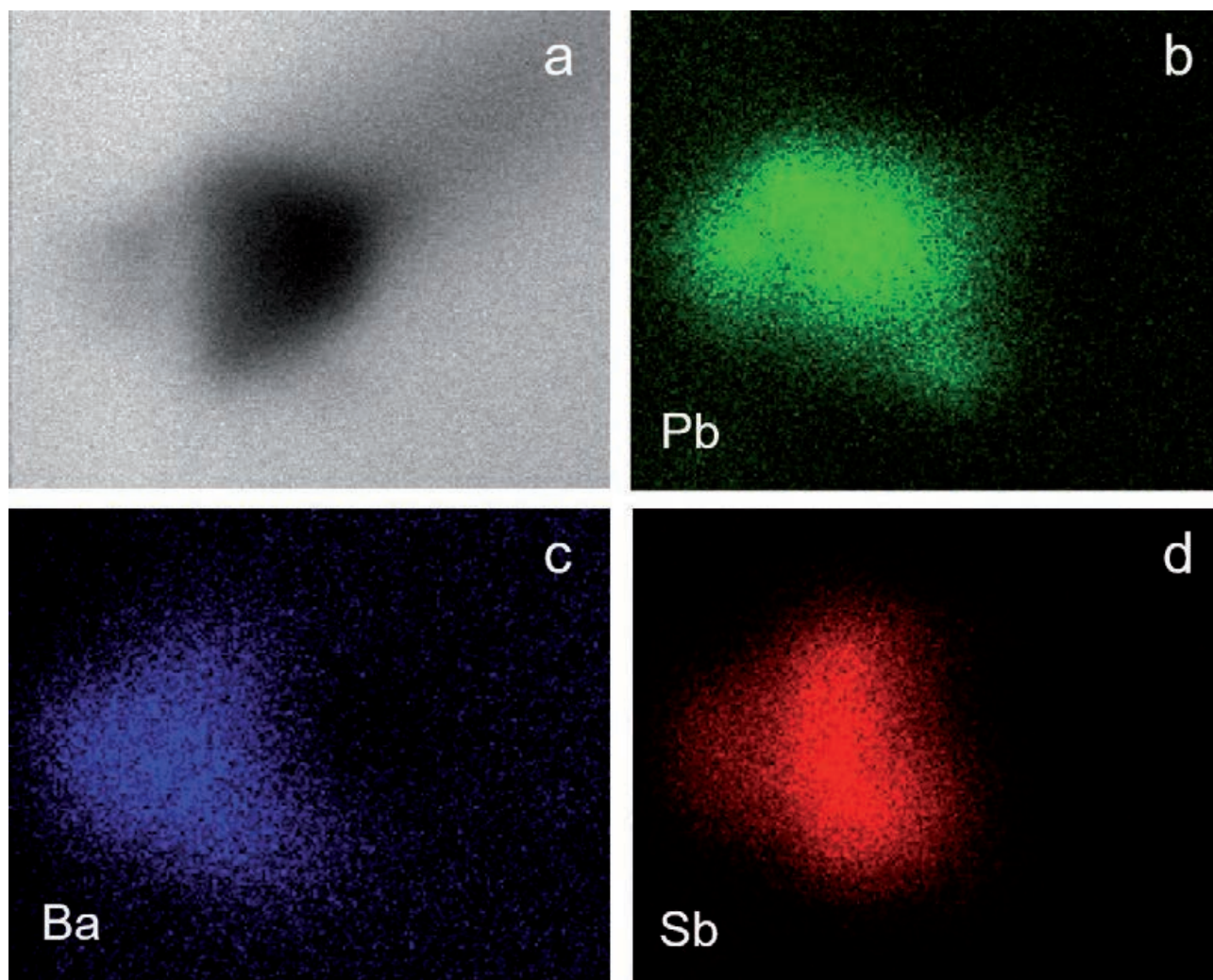


Fig. 8. An X-ray image of the area marked as “1” in Fig. 6 (a) and its elemental maps: (b), barium (c) and antimony (d).

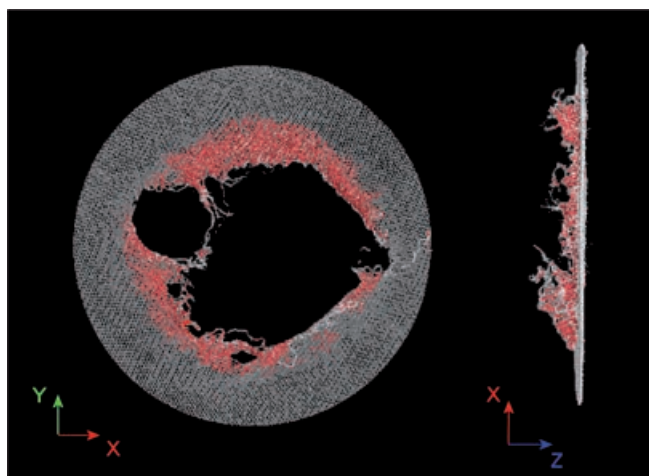
clusters and places, where they occurred in great numbers on the surface of the fabric and also between its threads and yarns. The ranges of sizes of the inorganic particles and their aggregates at the edges and in the surroundings of the examined gunshot holes in the knitted cotton fabric for the distances: 0, 10, 50 and 70 cm are presented in Table 7.

In this manner the obtained results contributed to the knowledge on the mechanism of GSR deposition on fabric for close range shots. Being complementary to the study of air borne particles occurring right after a gunshot by means of an impactor technology (Luten et al., 2018) the result put more light onto the complex mechanism of GSR formation and deposition in surroundings of the firearm.

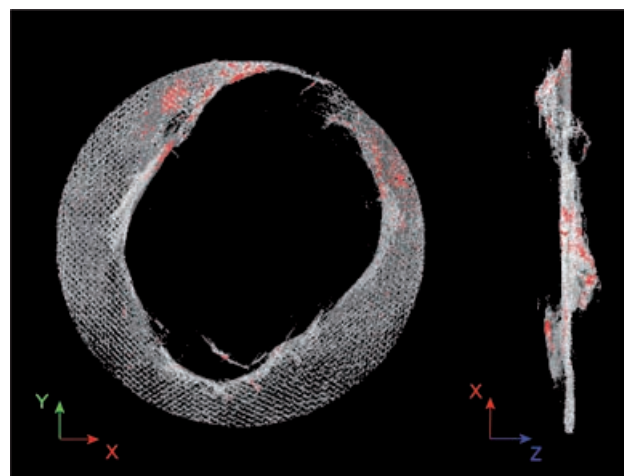
Table 7

Sizes of inorganic particles and their clusters revealed by means of the μ -CT analysis in the edges of the examined gunshot holes in the knitted cotton fabric for the distances: 0, 10, 50 and 70 cm

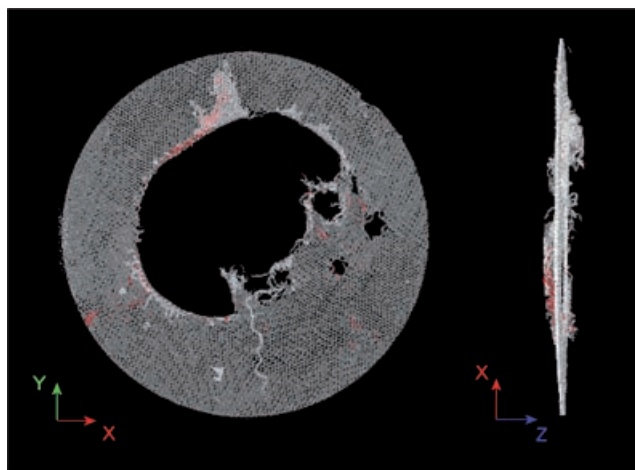
Shooting distance [cm]	Range of particle size [μ m]	Average value of particle size [μ m]	Standard deviation of average size [μ m]
0	53.8–465.9	184.8	77.8
10	40.0–240.0	83.4	38.0
50	53.7–331.0	150.8	64.9
70	54.2–379.7	186.0	82.7



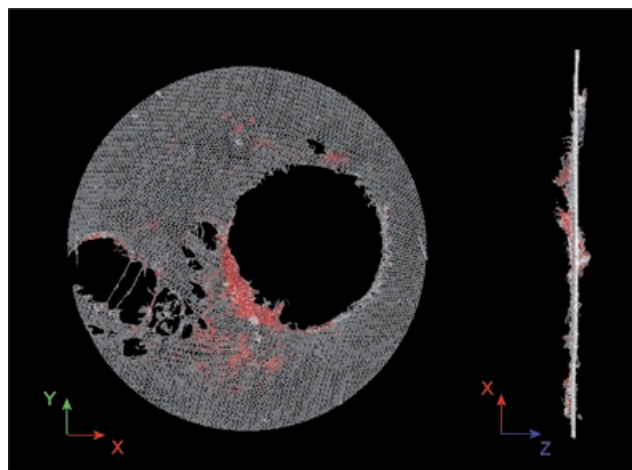
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9. 3D imaging of inorganic particles and their clusters (presented in red colour) in the edges of gunshot holes in knitted cotton fabric (presented in white colour) for the distances: 0 cm (a), 10 cm (b), 50 cm (c) and 70 cm (d) by means of the μ -CT.

4. Summary

The series of shooting patterns in cotton knitted fabric for distances in the range of 0–70 cm for hunting rifle ammunition cal. 12 was analysed in detail taking into account mainly the deposition of inorganic component of GSR. Optical examinations supported by 3D visualisation by means of X-ray micro tomography revealed rather large sizes of gunshot holes in the knitted cotton fabric. Deformation of the edges of the broken fabric in the direction of the projectile flight was observed for the contact shot, whereas in the cases of other distances the edges were bent and protruding in various directions out of the fabric plane. Moreover, the presence of inorganic residue around the holes were found to be placed not only in the front of the fabric but also in the back one and between the threads and fibres. Despite a compromise resolution of the μ -CT visualisation comprising the details of the fabric threads and courses and the microscopic GSR particles, it was possible to establish that in the vicinity of the edges of the gunshot damages rather large inorganic particles and their clusters of tens and hundreds micrometres in size are concentrated.

The deposition and properties of particles present in the circle of 10 cm in radius from the centre of the gunshot hole were studied using SEM-EDX technique. The smallest number of particles was found to be less than 1,000 for the contact shot and the largest nearly 25,000 for the shooting distance of 10 cm. For the distances 20–70 cm the numbers of particles were about 10,000 to 15,000.

It has been found that 95% of all of the GSR particles detected in each sample were of about 1 μ m diameter on average with the maximum value of 5 μ m. A small trend of the particles diameters relatively growing with the shooting distance was observed.

Chemical composition of particles presented as their frequencies of occurrence in a chemical class is directly related to the primer composition of the ammunition used, which was checked against the reference sample of the residue remaining inside the cartridge case. Detailed study of the residue inside the cartridge case, in addition to that done with SEM-EDX, was performed by means of complementary technique μ -XRF and revealed a complex composition of large GSR particles both on the surface and in their bulk.

An elevated amount of lead in sample taken from the contact shot pattern reflects the significant contribution of lead projectile to the inorganic residue.

Generally, the distribution of inorganic particles, taking into account both their sizes and chemical contents, resembles the one obtained for cotton woven

fabric with small arms. This observation was further supported by means of calculating parameter ξ , being a reciprocal value of multiplication of a particle diameter and its density, which is related to the movement and so the range of a particle in the air according to the Stokes law. The weighted mean value $\langle \xi \rangle$ for the entire population of particles in a sample was assessed similarly to mean values of the diameter of particles $\langle d \rangle$ within their populations in specimens collected in the dependence on the shooting distance. Whereas the average diameter of particles $\langle d \rangle$ increases with the shooting distance, the weighted mean value of parameter $\langle \xi \rangle$ and so the retardation of particles decreases with the distance from the muzzle. The observed behaviour of systems of inorganic particles should be related to the fact that their formation terminates inside the firearm. Therefore, their movement outside the firearm depends clearly on their sizes and chemical contents as well as on the properties of the air, and so seems to be less dependent on the calibre of the ammunition.

Certainly the calibre of ammunition, i.e., the larger load of the propellant determines higher initial velocity of particles leaving the gun barrel, however there are no data on the distance after which the resistance of the air takes place effectively. Empirical ballistic studies provided an information that projectile acceleration outside the barrel occurs only for the distance of 20 cm from the muzzle. Taking into account the sizes of residue particles and that viscosity of the air plays an important role, one can expect that retardation of GSR particles may occur sooner than of the projectile.

Although the results presented in this publication originate from single measurements of samples collected from single round of test shots for chosen distances from the muzzle that do not span over 70 cm, they provide an interesting contribution to the thesis that primer residue are of the same nature and behave in the same way, or very similarly, for small arms and long arms. This thesis is worthwhile verification with further, broaden studies using long arms.

5. Conclusions

Each of the three kinds of applied analytical methods that are utilising different aspects of X-rays: the spectrometry combined with the SEM, fluorescence spectrometry and micro tomography provided various information on the complex phenomena occurring at the discharge of firearm and their impact on the textile of peoples garments. Therefore, all these pieces of information demonstrated a great potential

in enlightening shooting incidents for forensic purposes, mainly these aiming at the shooting distance estimation.

Moreover, the obtained results, as analysed in comparison to earlier experimental studies on GSR particles distribution, suggested that primer residue are of the same nature and so have a very similar range in the vicinity for both small and long arms. Observation of this trend demonstrated an interesting direction for further, broaden studies of the distribution of residue of long arms discharge for it's verification.

Authors contributions

1. Study concept and design: Z. B.-M.
2. Acquisition of SEM-EDX, XRF data: P. B., Z. B.-M.
3. Acquisition of CT data: J. T., S. W.
4. Analysis and interpretation of SEM-EDX, XRF data: P. B., Z. B.-M.
5. Analysis and interpretation of CT data: J. T., S. W.
6. Drafting manuscript: P. B., Z. B.-M., J. T., S. W.
7. Revising manuscript: Z. B.-M.

Compliance with ethical standards. The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

Examinations of gunshot residues were financially supported by the Institute of Forensic Research, Kraków within the project VII/K: Physico-chemical examinations of gunshot residue originating from new ammunition types and particles of other origination for forensic purposes, 2017–2019. The authors are grateful to Krzysztof Snopkowski, M.Sc. Eng., forensic firearms examiner, Kraków, Poland for his professional assistance in obtaining gunshot patterns as well as to Maciej Świętek, M.Sc. Eng. from the Institute of Forensic Research, Kraków for the professional photographs of gunshot patterns in the textile.

References

1. Blakey, L. S., Sharples, G. P., Chana, K., Birkett, J. W. (2018). Fate and behavior of gunshot residue – a review. *Journal of Forensic Sciences*, 63, 9–19.
2. Brożek-Mucha, Z. (2017b). A study of gunshot residue distribution for close-range shots with a silenced gun using optical and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and infrared spectroscopy. *Science and Justice*, 57(2), 87–94.
3. Brożek-Mucha, Z. (2007). Comparison of cartridge case and airborne GSR – a study of their elemental contents and morphology by means of SEM-EDX. *X-ray Spectrometry*, 36, 398–407.
4. Brożek-Mucha, Z. (2009). Distribution and properties of gunshot residue originating from a Luger 9 mm ammunition in the vicinity of the shooting gun. *Forensic Science International*, 183, 33–44.
5. Brożek-Mucha, Z. (2014). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis for chemical and morphological characterization of the inorganic component of gunshot residue: Selected problems. *BioMed Research International*, 2014, 1–12, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/428038>
6. Brożek-Mucha, Z., (2017a). Trends in analysis of gunshot residue for forensic purposes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 5803–5811.
7. Brożek-Mucha, Z. (2011). Variation of the chemical contents and morphology of gunshot residue in the surroundings of the shooting pistol as a potential contribution to a shooting incidence reconstruction. *Forensic Science International*, 210, 31–41.
8. Brożek-Mucha, Z., Nunziata, F., Ross, P., Mucha, D. (2019). Towards robust interpretation of forensic analysis of phosphorus and calcium traces in gunshot residue. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34, 2004–2015.
9. Brożek-Mucha, Z., Zdeb, K. (2018). Controversial suicide case using a submachine gun with a sound suppressor the need of team work of forensic chemistry and firearm examiners. *Journal of Forensic Sciences*, 63, 921–929.
10. Bueno, J., Lednev, I. K. (2014). Attenuated total reflectance-FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue. *Analytical Chemistry*, 86, 3389–3396.
11. Carreras, L. F, Palma, L. A. M. (1998). Ejection patterns of shot residues made from 9 mm Parabellum gun, 9 mm short gun, 38 revolver and 7.62 mm Cetme rifle. *Forensic Science International*, 96, 143–72.
12. Charles, S., Lannoy, M., Geusens, N. (2013). Influence of the type of fabric on the collection efficiency of gunshot residues. *Forensic Science International*, 228, 42–46.
13. Dalby, O., Butler, D., Birkett, J. W. (2010). Analysis of gunshot residue and associated materials – a review. *Journal Forensic Sciences*, 55, 924–943.
14. Dmitruk, W., Brożek-Mucha, Z. (2018). Forensic analysis of microtraces. (In) H. Matusiewicz, E. Bulska (Eds.), *Inorganic trace analytics. Trace element analysis and speciation* (pp. 269–294). Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH.
15. Doube, M., Kłosowski, M. M., Arganda-Carreras, I., Cordelières, F., Dougherty, R. P., Jackson, J., Schmid, B., Hutchinson, J. R., Shefelbine, S. J. (2010). BoneJ: free and extensible bone image analysis in ImageJ. *Bone*, 47, 1076–1079.

16. Feldkamp, L. A., Davis, L. C., Kress, J. W. (1984). Practical cone-beam algorithm. *Journal of the Optical Society of America*, *A6*, 612–619.
17. Fojtašek, L., Kmječ, T. (2008). GSR a prawa fizyki. *Problemy Kryminalistyki*, *259*, 38–40.
18. Gallidabino, M., Romolo, F. S., Weyermann, C. (2017a). Time since discharge of 9 mm cartridges by headspace analysis, part 1: Comprehensive optimisation and validation of a headspace sorptive extraction (HSSE) method. *Forensic Science International*, *272*, 159–170.
19. Gallidabino, M., Romolo, F. S., Weyermann, C. (2017b). Time since discharge of 9 mm cartridges by head space analysis, part 2: Ageing study and estimation of the time since discharge using multivariate regression. *Forensic Science International*, *272*, 171–183.
20. Janssen, M. H. E., Knijnenberg, A., Stamouli, A. (2015). Exploration of mXRF analysis of gunshot residue from cartridge cases. *SPIE Proceedings: Scanning Microscopies* 9636, 96360I; <https://doi.org/10.1117/12.2197028>.
21. López-López, M., Merk, V., García-Ruiz, C., Kneip, J. (2016). Surface-enhanced Raman spectroscopy for the analysis of smokeless gun powders and macroscopic gunshot residues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *408*, 4965–4973.
22. Luten, R., Neimke, D., Barth, M., Niewoehner, L. (2018). Investigating airborne GSR particles by the application of impactor technology. *Forensic Chemistry*, *8*, 72–81.
23. Niewöhner, L., Barth, M., Neimke, D., Latzel, S., Stamouli, A., Nys, B., Gunaratnam, L., Fries, K., Uhlig, S., Baldauf, H. (2015). Development, design, and realization of a proficiency test for the Forensic Determination of Shooting Distances – FDSD. *Forensic Chemistry*, *1*, 22–30.
24. Rijnders, M. R., Stamouli, A., Bolck, A. (2010). Comparison of GSR composition occurring at different locations around the firing position. *Journal of Forensic Sciences*, *55*, 616–623.
25. Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E. (2012). Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, *9*, 676–682.
26. Schwoeble, A. J., Exline, D. L. (2000). *Current methods in forensic gunshot residue analysis*. Boca Raton, London, New York, Washington D.C.: CRC Press.
27. Vachon, C. R., Martinez, M. V. (2019). Understanding gunshot residue evidence and its role in forensic science. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, *40*, 210–219.

Corresponding author

Assoc. Prof. Zuzanna Brożek-Mucha
Institute of Forensic Research
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: zbrozek@ies.gov.pl

ZASTOSOWANIE MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ, SPEKTROMETRII RENTGENOWSKIEJ I MIKROTOMOGRFII KOMPUTEROWEJ DO CHARAKTERYZOWANIA POZOSTAŁOŚCI POWYSTRZAŁOWYCH OSIADAJĄCYCH NA TEKSTYLIACH PRZY STRZAŁACH Z POBLIŻA

1. Wprowadzenie

Wiedza na temat mechanizmu rozpraszania i osiadania cząstek powystrzałowch (*gunshot residue – GSR*) w najbliższym otoczeniu broni palnej podczas wystrzału może być użyteczna w odtworzeniu przebiegu przestępstwa z jej użyciem (Blakey, Sharples, Chana, Birkett, 2018; Luten, Neimke, Barth, Niewöhner, 2018).

Próbki GSR pobierane są z różnych podłoży związanych z badanym zdarzeniem, a następnie badane w laboratoriach kryminalistycznych za pomocą różnorodnych technik mikroskopowych i spektrometrycznych (Brożek-Mucha, 2017a, 2017b; Dalby, Butler, Birkett, 2010; Vachon, Martinez, 2019).

Wykrycie mikroskopijnych cząstek kulistych, charakterystycznych z powodu ich składu pierwiastkowego, tj. ołowiu, antymonu i baru, w przypadku większości amunicji z tradycyjną spłonką wymaga specyficznej i selektywnej metody analitycznej, jaką jest elektronowa mikroskopia skaningowa sprzężona z energodispersyjną spektrometrią rentgenowską (SEM-EDX; Brożek-Mucha, 2014, 2019; Dmitruk, Brożek-Mucha, 2018). Niespalone lub niezupełnie spalone drobiny prochu bezdymnego mogą być zidentyfikowane za pomocą spektrometrii w podczerwieni z transformatą fourierowską (FTIR) oraz spektrometrią ramanowską (Bueno, Lednev, 2014; López-López, Merk, García-Ruiz, Kneip, 2016). Lotne związki będące pozostałościami lub produktami przemiany prochu bezdymnego, które pozostają we wnętrzu lufy broni lub we wnętrzu łuski naboju mogą być wykryte za pomocą chromatografii gazowej lub cieczowej i mogą posłużyć do oceny czasu od ostatniego wystrzału (Gallidabino, Romolo, Weyermann, 2017a, 2017b).

Wykrycie i scharakteryzowanie różnych typów pozostałości powystrzałowch prowadzi do udzielenia odpowiedzi na pytania dotyczące powiązania osoby z faktem użycia broni palnej, typu i kalibru użytej broni i amunicji, wzajemnego usytuowania osób i przedmiotów na miejscu zdarzenia oraz przybliżonej odległości strzału. W szczególności ocena odległości strzału służy rozróżnieniu pomiędzy samobójstwem i zabójstwem. Standardowa procedura opiera się na reakcjach barwnych pewnych związków chemicznych z grupami nitrowymi lub metalami ciężkimi, jednakże tylko pod warunkiem, że zarówno broń, jak i odpowiedni zapas amunicji dostępne są do badań w celu wykonania strzałów testowych

(Niewöhner i in., 2015), co jest raczej rzadkim przypadkiem w większości spraw dotyczących postrzałów. Zatem oszacowanie przynajmniej zakresu odległości strzału pozostaje w takich przypadkach kluczowym zadaniem dla biegłych sądowych. Taka ocena może być dokonana na podstawie badań wzrokowych rozkładu pozostałości powystrzałowch w najbliższym otoczeniu przestrzeliny, ze szczególnym uwzględnieniem obecności i intensywności osmalenia, wspartych w następnej kolejności przez badania instrumentalne prowadzące do identyfikacji niespalonych ziaren prochu, drobin metali, fragmentów kości itp. (Rijnders, Stamouli, Bolck, 2010; Brożek-Mucha, Zdeb, 2018; Brożek-Mucha, Nunziata, Ross, Mucha, 2019).

Ogólna wiedza o ilości i rozchodzeniu się wszystkich rodzajów pozostałości powystrzałowch może być bardzo użyteczna w codziennej działalności opiniodawczej (Dalby i in., 2010; Blakey i in., 2018; Luten i in., 2018). Również badania nad rozkładem pochodzących z użycia broni krótkiej nieorganicznych pozostałości powystrzałowch na powierzchni tkaniny bawełnianej dowiodły swojej przydatności do oceny odległości strzału, szczególnie w pośrednim zakresie od około 50 cm do około 100 cm, gdy broń i amunicja niedostępna jest do wykonania strzałów testowych (Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b). Natomiast niewiele jest publikacji dotyczących podobnych badań dla nieorganicznych pozostałości powystrzałowch pochodzących z użycia broni długiej, np. strzelb i sztucerów.

Niniejsza publikacja prezentuje wnikliwą charakterystykę zbiorów nieorganicznych cząstek powystrzałowch pochodzących z użycia strzelby myśliwskiej kal. 12. Badania te zostały zainspirowane prawdziwym przypadkiem nieostrożnego posługiwania się bronią. Dwie osoby przekazywały sobie nabitą strzelbę myśliwską, podczas wspinania się po drabinie w opuszczonym domu. Jedna z nich została postrzelona w klatkę piersiową poprzez bawełniany podkoszulek, który miała na sobie. Nie było świadków tego zdarzenia. Szczegółowe badania w kierunku ujawnienia pozostałości powystrzałowch w próbkach mikrośladów pobranych z dłoni i odzieży obydwu mężczyzn, obok badań innych dowodów, nie sprzeciwiały się wersji zdarzenia podanej przez podejrzanego, niemniej jednak mogły być również skutkiem innej wersji zdarzenia. W tej sytuacji sąd zdecydował o zasięgnięciu opinii prowadzącej do odtworzenia zdarzenia,

w którym kluczową rolę odgrywała ocena odległości strzału. W związku z ograniczoną liczbą nabojęw, które zostały ujawnione na miejscu zdarzenia i należały do tej samej partii co nabój zużyty podczas wystrzału, seria jedynie sześciu strzałów została wykonana do fragmentów dzianiny bawełnianej tego samego typu co podkoszulek pokrzywdzonego z użyciem dowodowej broni i dostępnej amunicji.

Ocena wzrokowa uzyskanej serii przestrzelin nie tylko wsparła wstępne wykluczenie wersji o strzale z przyłożenia lub bezpośredniego pobliża, lecz także pozwoliła na określenie odległości pośredniej z zakresu około 50–70 cm. Stwierdzenie to było wystarczające dla potrzeb wyjaśnienia tego przypadku. Wychodząc naprzeciw deficytowi publikacji o właściwościach pozostałości po wystrale z broni długiej, które mogłyby wesprzeć opiniowanie w innych sprawach o podobnym scenariuszu, uzyskane przestrzeliny były poddane szczegółowym badaniom instrumentalnym.

Celem tych badań było po pierwsze uzyskanie informacji na temat osadzania cząstek powystrzałowych, jak i oddziaływania pocisku, gazów prochowych i cząstek stałych pochodzących z użycia amunicji kal. 12 na dzianinę bawełnianą, jakiej używa się do produkcji popularnych podkoszulków. Drugim celem badań była ocena uzyskanych wyników pod kątem ilości i właściwości populacji nieorganicznych cząstek powystrzałowych w pobranych próbkach.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Biała dzianina bawełniana, z jakiej produkuje się popularne podkoszulki, była pocięta na fragmenty o rozmiarze około 40 × 40 cm. Każdy fragment był przypięty do tarczy strzeleckiej i przestrzelony jednokrotnie z następujących odległości: 0, 10, 20, 30, 50 i 70 cm przy użyciu strzelby myśliwskiej kal. 12 i nabojęw kal. 12/70 W8MP (FAM, Pionki) z pociskami typu Brenneke 16,5 mm, 29,5 g; przebitka z tworzywa 8,3 mm. Strzały testowe wykonano na strzelnicy na wolnym powietrzu. Przestrzelone fragmenty dzianiny zostały zapakowane do oddzielnych papierowych kopert, a zużyte łuski naboje do woreczków foliowych.

Z powierzchni każdego fragmentu dzianiny z otoczenia o promieniu 10 cm od otworu przestrzałowego pobrano mikroślady na stoliki aluminiowe o średnicy 12 mm pokryte krążkami przylepnymi (produkcji firmy TAAB Laboratories Equipment Ltd., Berks, Wielka Brytania). Stolik przykładano do powierzchni dzianiny dwanaście razy po okręgu w równo oddalonych miejscach jak godziny na tarczy zegara. Próbkę nieorganicznych śladów powystrzałowych były również pobrane z wnętrza łusek

zużytych nabojęw za pomocą wymazówek bawełnianych, które później przetoczono po powierzchni stolika z materiałem przylepnym. Stoliki z mikrośladami pokryto przewodzącą warstwą grafitu przy użyciu napyłarki węglowej JEC-530 (Jeol, Tokyo, Japan), aby zapobiec elektrostatycznemu ładowaniu się powierzchni próbek.

Do badań metodą μ -XRF przygotowano pozostałości z wnętrza łuski nabojeowej poprzez wytrzepanie kilku cząstek na materiał przylepny naniesiony na płytkę z tworzywa.

Ponadto przedmiotem badań metodą μ -CT były fragmenty dzianin obejmujące przestrzeliny ograniczone do rozmiarów około 5 × 5 cm, tak aby mogły pomieścić się wewnątrz komory pomiarowej aparatury.

2.2. Metody

Dokonano oceny wzrokowej wyglądu przestrzelin w dzianinie bawełnianej, jak również pobrania próbek do badań instrumentalnych przy użyciu mikroskopu optycznego SMZ645 (Nikon, Tokyo, Japonia).

W celu wykrycia i scharakteryzowania populacji cząstek powystrzałowych użyto metody SEM-EDX. Przygotowane próbki umieszczono w komorze próbek skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-6610LV (Jeol, Tokyo, Japonia) sprzężonego ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii SDD X-Max80/INCAEnergy (Oxford Instruments Ltd., High Wycombe, Wielka Brytania). Detektor jest chroniony cienkim okienkiem polimerowym SATW (*super atmospheric thin window*), a jego rozdzielczość wynosi 128 eV dla linii MnK α przy 10000 zliczeń impulsów. Podczas badań jakościowych pozostałości z wnętrza wybranych łusek nabojeowych zastosowano następujące warunki pomiaru: napięcie przyspieszające 20 kV, czas pomiaru 20 s, powiększenia w zakresie 350–2000 razy.

Analiza automatyczna nieorganicznych cząstek powystrzałowych prowadzona była przy użyciu programu INCAFeature/GSR (Oxford Instruments Ltd., High Wycombe, Wielka Brytania). Program automatycznie rejestruje cząstki o zadanych cechach, skanując kolejno poszczególne prostokątne pola, na które dzielona jest powierzchnia stolika. Liczba i wielkość pól zależy od użytego powiększenia i wybranej gęstości skanowania. Wstępnym etapem badań jest określenie położenia stolika oraz wzorcowej próbki metali Co/Rh w celu ustalenia zakresu sygnału elektronów wstecznie rozproszonych, oczekiwanych klas chemicznych cząstek, ich rozmiarów, ewentualnie ograniczenia liczby rejestrowanych cząstek w danym polu. Klasy chemiczne cząstek są ustalane przez określenie pierwiastków w szerokich zakresach ich w zawartości, zwykle pomiędzy 0 i 100%. Wszystkie te ustawienia mają na celu wykrywanie cząstek o średnicy co najmniej 1 μ m (Tabela 1). Zwykle cząstki o mniejszych rozmiarach są dodatkowo wykrywane przez

system, jeśli położone są na linii skanowania wiązki elektronowej. Próbkę z cząstkami pobranymi z wnętrza łuski naboowej na krążek przyklejony bez dalszych przygotowań została umieszczona w komorze próbek mikrospektrometru fluorescencji rentgenowskiej Atlas M, Iridium Ultra ver. 2.3F [IXRF Systems, Austin, Texas, USA; lampa rentgenowska rodowa: 50W, 50 kV, 1000 mA; kolimacja polikapilarna wiązki do 5 μm , detektor SDD 80 mm chroniony cienkim okienkiem z tworzywa (*thin window*), rozdzielczość 140 eV dla linii MnK α przy 10000 zliczeń impulsów]. Urządzenie jest wyposażone w stolik próbek ruchomy w osiach x, y, z, umożliwiający badanie rozkładu pierwiastka w próbce, tzw. mapowanie (Tabela 2).

Pomiary mikrotomograficzne przedstawione w tej pracy były przeprowadzone za pomocą urządzenia „nanotom 180N” produkcji GE Sensing & Inspection Technologies phoenix-ray GmbH (Wunstorf, Niemcy). Aparatura wyposażona jest w lampę rentgenowską typu nanofocus o maksymalnym napięciu 180 kV. Tomogramy były rejestrowane na detektorze Hamamatsu 2300 $\times$ 2300 pikseli. Rekonstrukcja zmierzonych obiektów była przeprowadzona za pomocą programu GE software datosX ver. 2.1.0 z użyciem algorytmu Feldkampa dla tomografu komputerowego o stożkowej wiązce rentgenowskiej (Feldkamp, Davis, Kress, 1984). Opracowanie danych po rekonstrukcji wykonano przy użyciu oprogramowania VGStudio Max 2.1 (Volume Graphics GmbH, editor: Reference Manual VG Studio Max Release 2.0; <http://www.volumegraphics.com/en/products/vgstudio-max/>; 8.10.2013) oraz publicznie dostępnego programu Fiji software (Schindelin, Arganda-Carreras, Frise, 2012). Wszystkie badane próbki były skanowane przy napięciu źródła 100 kV i natężeniu prądu 150 μA z 360-stopniową rotacją w 2400 krokach. Zastosowano czas naświetlania 500 ms oraz uśrednianie 3 przekrojów i pominięcie jednego przekroju, a zatem całkowity czas skanowania wyniósł 100 minut (Tabela 3). Voksel zrekonstruowanego obrazu wynosił (20,0 μm)³. Przed przystąpieniem do właściwej analizy dane były filtrowane z zastosowaniem mediany 3D z okienkiem 3-pikselowym. Binarystacja z zadaniem lokalnym progiem była zastosowana do wyróżnienia cząstek w próbkach. Następnie określono rozkłady rozmiarów cząstek za pomocą licznika obiektów 3D, tj. wtyczki dostępnej w pakiecie softwarowym „BoneJ package for ImageJ software” (Doubé et al., 2010).

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Wizualna ocena wyglądu przestrzelin

Początkowym etapem postępowania z dowodami w kierunku oceny odległości strzału jest badanie optyczne, wzrokowe i mikroskopowe, które ma na celu

określenie wyglądu przestrzeliny oraz wyizolowanie mikrośladów do dalszych badań instrumentalnych. W przeciwieństwie do wielu opublikowanych dotychczas prac dotyczących przestrzelin w tkaninie bawełnianej, uzyskanych z użyciem broni ręcznej (zob. np. Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b), przedmiotem niniejszej pracy badawczej były uszkodzenia i zanieczyszczenia występujące w dzianinie bawełnianej, uzyskane z użyciem broni długiej, tj. strzelby myśliwskiej kal. 12. Przestrzeliny we fragmentach dzianiny uzyskane dla następujących odległości strzału: 0, 10, 20, 30, 50 i 70 cm są przedstawione na rycinie 1 dla zilustrowania głównych zmian w ich wyglądzie w zależności od odległości wylotu lufy od powierzchni dzianiny. Rozmiary kolejnych otworów, począwszy od strzału z przyłożenia, wynosiły kolejno: 34 $\times$ 32 mm, 28 $\times$ 24 mm, 41 $\times$ 25 mm, 30 $\times$ 24 mm, 28 $\times$ 15 mm, 30 $\times$ 24 mm, 28 $\times$ 15 mm oraz 20 $\times$ 20 mm. Rozmiary uszkodzeń przekraczają rozmiary pocisku ołowianego. Co więcej, dodatkowe ślady przebitki z tworzywa w kształcie krzyża były widoczne na przestrzelinie z odległości 50 cm (Ryc. 1e), a także wtórne uszkodzenie poniżej głównego otworu w przypadku odległości strzału 70 cm (Ryc. 1f).

Warto podkreślić, że kształt otworu powstałego przy strzale z przyłożenia (Ryc. 1a) istotnie różni się od krzyżowego rozerwania, jakie zwykle obserwuje się w przypadku tkaniny. Wszystkie otwory, z wyjątkiem otworu głównego dla odległości 70 cm (Ryc. 1f), wykazują nieregularny kształt, a brzegi i wystające nici są wygięte w stosunku do płaszczyzny tkaniny. Zarówno względnie duże rozmiary, jak i nieregularne kształty otworów mogą być w głównej mierze powiązane z kalibrem amunicji myśliwskiej łącznie z obecnością plastikowej przebitki, ale również częściowo ze strukturą dzianiny, w której przerwanie pojedynczej nici może prowadzić do jej rozdzielenia o dużych rozmiarach. Kształt, jak również coraz słabsze osmalenie i mniejsze ilości drobin częściowo spalonych ziaren prochu bezdymnego wraz z odległością lufy broni od powierzchni dzianiny mogą być zaobserwowane gołym okiem (Ryc. 1), jednakże udział mikroskopijnych pozostałości spłonki i pocisku w widocznym osmaleniu, jak również w obszarach postrzeganych jako niezanieczyszczone należało ustalić, pobierając próbki mikrośladów i analizując je za pomocą techniki SEM-EDX.

3.2. Rozkład pozostałości powystrzałowych pochodzących ze spłonki

Rezultaty analizy metodą SEM-EDX, przeprowadzonej automatycznie dla każdej z próbek pobranych w zależności od odległości strzału, obejmują ogromną ilość informacji o nieorganicznych pozostałościach powystrzałowych, które można rozpatrywać zarówno jako indywidualne cząstki, jak i całe populacje cząstek

wykrytych w danej próbce, np. współrzędne każdej cząstki w próbce, skład pierwiastkowy, przypisana klasa chemiczna, rozmiar, współczynnik kształtu, efektywna średnica i in. Spośród tych parametrów skład pierwiastkowy jako podstawa klasyfikacji cząstki oraz parametry opisujące cechy morfologiczne, w tym obraz cząstki, są najczęściej wykorzystywane w praktyce. Potwierdzenie kulistego kształtu podczas manualnej rejestracji obrazu cząstki, ponowne zebranie widma rentgenowskiego, jak również zakres rozmiarów cząstek, stanowią podstawę identyfikacji źródła ich pochodzenia, tj. wystrzału z broni palnej.

Z powierzchni badanych fragmentów dzianiny zebrano na poszczególne stoliki od kilkuset do kilku tysięcy cząstek (Tabela 4). Największą liczbę cząstek powystrzałowych wykryto dla próbki pobranej z przestrzeliny z odległości 10 cm, a dla większych odległości obserwowano ogólnie mniejsze liczby cząstek, aczkolwiek z jednym wyjątkiem – dla odległości strzału 50 cm, dla której zaobserwowano większą liczbę cząstek niż wynikałoby ona z malejącego trendu w przypadku próbek dla pozostałych odległości.

W związku z niepowtarzalnością każdego strzału, złożonym mechanizmem rozchodzenia się chmury pozostałości powystrzałowych, jak również z faktem, że przedmiotem badań jest zawsze nieznany ułamek całej powstałej populacji cząstek powystrzałowych, ich surowe liczby zwykle dostarczają jedynie przybliżonej informacji o danej próbce, która jednak bywa bardzo przydatna w niektórych przypadkach, np. gdy użyto broni z tłumikiem dźwięku lub gdy próbki GSR zebrano z różnych podłoży (Rijnders i in., 2010; Brożek-Mucha, 2011; Charles, Lannoy, Geusens, 2013).

Jak wykazano wcześniej dla trzech powtórzeń eksperymentu w postaci pojedynczych strzałów z broni krótkiej i zebranych próbek z dłoni i odzieży strzelca oraz przestrzeliny z odległości 50 cm, względne odchylenia standardowe dla liczb cząstek o określonej klasie chemicznej w próbkach wahały się od 40% do ponad 110%, podczas gdy dla częstości występowania cząstek zawierały się one w przedziale od ok. 7% do ok. 30%, podobnie jak dla przeciętnych średnic cząstek, tj. w przedziale od 3% do 30% (Brożek-Mucha, 2009).

Wobec tego znormalizowano otrzymane surowe liczby cząstek należących do danej grupy tak, aby możliwe były porównania z układami cząstek wykrytych we wszystkich próbkach. Zgodnie z następującym wzorem liczba cząstek danej klasy N_i została przekształcona w częstość występowania f_i , tj. ułamek całkowitej liczby cząstek ujawnionych w próbce:

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i},$$

gdzie N_i stanowi liczbę cząstek klasy i .

3.2.1. Zależność składu chemicznego pozostałości powystrzałowych od odległości od końca lufy broni

Dla próbek zebranych z otoczenia otworu przestrzałowego w dzianinie bawełnianej przestrzelonej z odległości 0, 10, 20, 30, 50 i 70 cm częstości występowania zostały obliczone dla następujących klas chemicznych ujawnionych cząstek: SbBaPb, SbBa, SbPb, BaPb, BaAl, BaSi, Sb i Pb. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2.

Spośród wszystkich ujawnionych klas cząstek najliczniejsze były cztery klasy: SbBaPb, SbPb, BaAl, i Pb, a trzy z nich zawierały ołów. Względne zawartości cząstek trójskładnikowych PbSbBa w ogólności rosną wraz z odległością strzału, z wyjątkiem odległości 30 cm, natomiast względna zawartość cząstek ołowianych, bardzo wysoka dla strzału z przyłożenia, tj. 0 cm, maleje wraz z odległością strzału, z wyjątkiem odległości 50 cm. Częstości występowania pozostałych klas chemicznych cząstek nie wykazują szczególnej zależności od odległości strzału. Obserwowany rozkład klas chemicznych cząstek powystrzałowych w funkcji odległości strzału różni się od tego, jaki zbadano dla przykładów broni krótkiej, np. Makarov 9 mm, Luger 9 mm i 7,65 Browning (Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b), co może być związane z innym kalibrem amunicji i z obecnością przebitki z tworzywa, lecz przede wszystkim z odmiennym składem masy spłonki.

Pomimo tego cechą wspólną prezentowanych wyników badań oraz tych opublikowanych wcześniej jest duży udział cząstek ołowianych w populacji cząstek pobranych z otoczenia otworu wlotowego dla strzału z przyłożenia. To wspiera hipotezę, że przy strzale z przyłożenia i bezpośredniego pobliża duży wkład do populacji cząstek nieorganicznych, prócz cząstek pochodzących ze spłonki, ma materiał pochodzący z pocisku. Ponadto obserwacja ta potwierdza hipotezę z 1998 roku, że przy strzałach z tej kategorii pozostałości powystrzałowe wyprzedzające pocisk mają największy udział w osadzie wokół brzegów przestrzeliny (Carreras, Palma, 1998).

3.2.2. Zależność rozmiarów cząstek powystrzałowych od odległości od końca lufy broni

Cząstki wykryte w każdej próbce zostały pogrupowane według zakresów ich efektywnej średnicy (*equivalent circle diameter – ECD*) ustalonej przez program INCAFeature/GSR zgodnie z następującym wzorem:

$$ECD = \sqrt{\frac{4 \cdot \text{area}}{\pi}}.$$

Wybrano następujące zakresy średnic cząstek: (0–0,99), (1,0–1,99), (2,0–2,99), (3,0–3,99), (4,0–4,99), (5,0–9,99), (>10,0) μm . Częstości występowania cząstek

o określonym przedziale rozmiarów w próbkach pobranych z fragmentów dzianiny bawełnianej przestrzelonej z następujących odległości: 0, 10, 20, 30, 50 i 70 cm przedstawiono na rycinie 3. Warto podkreślić, że każdy zbiór cząstek wzięty pod uwagę do obliczeń obejmował wszystkie wykryte cząstki w danej próbce, a więc również te poniżej założonej dolnej granicy wynikającej z ograniczenia programu do poszukiwania cząstek (1,063 μm ; Tabela 1). Wybrane parametry pomiaru gwarantują, że cząstki o średnicy ok. 1 μm nie zostaną pominięte, jednak cząstki o mniejszych rozmiarach mogą również być wykryte, jeśli znajdują się one na drodze skanowania wiązki elektronowej.

Dla wszystkich zbadanych próbek większość cząstek miała najmniejsze rozmiary w zakresie od ułamków mikrometra do 2 mikrometrów. Większe cząstki mogą pojawić się na każdej odległości od wylotu lufy, lecz relatywnie większy ich udział był obserwowany dla dalszych odległości. W ogólności rozkłady rozmiarów cząstek stają się bardziej płaskie, co wskazuje na rosnący względny udział większych cząstek w danej populacji wraz z odległością od wylotu lufy broni, poczynawszy już od 20 cm. Ten trend rosnących wraz z odległością strzału wartości maksymalnych i średnich rozmiarów cząstek może być również zaobserwowany dla całej populacji cząstek (100%) w próbce (Tabela 5). Tabela 5 zawiera również średnie i maksymalne wartości rozmiarów cząstek dla 99% i 95% wszystkich wykrytych cząstek w każdej z próbek, poczynawszy od dolnego limitu rozmiaru cząstek, tj. 0,60 μm . Zatem ustalono, że 95% cząstek w próbce ma rozmiary nieprzekraczające 5,00 μm , a 99% populacji – nieprzekraczające 10,00 μm .

Przykłady dużych cząstek pobranych z powierzchni fragmentów bawełnianej dzianiny, przestrzelonych w wybranych odległościach, są zaprezentowane na rycinie 4. Można zaobserwować, że wszystkie mają na swojej powierzchni szczegóły, które czynią je podobnymi do siebie, jak również do pozostałości pobranych z wnętrza łusek nabojuowych przedstawionych w rozdziale 3.3.

Uzyskana chemiczna i morfologiczna charakterystyka nieorganicznej składowej pozostałości powystrzałowych metodą SEM-EDX wykazała, że ich rozkłady na przestrzelinach w funkcji odległości od wylotu lufy broni ogólnie są podobne do tych, jakie otrzymano dla broni krótkiej np. 9 mm Makarov, 9 mm Luger i 7,65 Browning (Brożek-Mucha, 2009, 2011, 2017b).

3.2.3. Ogólna ocena rozmiarów i składu chemicznego populacji cząstek powystrzałowych na przestrzelinach w funkcji odległości strzału

Filmy i zdjęcia uzyskane za pomocą kamer szybkich dowiodły, że ruch pozostałości powystrzałowych, w tym mikroskopijnych cząstek stałych, odbywa się w sposób turbulentny, jednak dotychczas nie zaproponowano

opisu tak skomplikowanego ruchu. W zamian za to wyniki badań eksperymentalnych są analizowane w odniesieniu do ruchu cząstek w lepkim płynie. Schwoeble i Exline (2000) przedstawili podejście wykorzystujące prawo Stockesa do opisu ruchu cząstki, które udoskonaliłi Fojtašek i Kmječ (2008). Ma ono swoją słabość, gdyż wymaga założenia statycznych warunków i zaniedbania turbulencji, lecz z drugiej strony jest przejrzyste i pozwala wyjaśnić przynajmniej niektóre aspekty rozchodzenia się i utrzymywania w powietrzu cząstek powystrzałowych w najbliższym otoczeniu broni, jak również ocenić wpływ właściwości cząstek na ich zachowanie. Opóźnienie cząstki może być obliczone jako różnica pomiędzy siłą grawitacji i siłą wyporu, a więc uzależnione jest zarówno od właściwości powietrza, jak i cząstki.

Przy założeniu, że większość rozpatrywanych cząstek ma kształt kulisty, opóźnienie cząstki zależy odwrotnie proporcjonalnie od jej gęstości ρ_p i średnicy d :

$$a = \frac{3}{4} C_D \rho_L v^2 \frac{1}{\rho_p d},$$

gdzie:

C_D – współczynnik wyporu powietrza,

ρ_L – gęstość powietrza,

v – prędkość cząstki,

ρ_p – gęstość cząstki,

d – średnica cząstki.

Aby ocenić zachowanie całej populacji cząstek ujawnionych w każdej próbce w zależności od odległości strzału, w pierwszej kolejności obliczono parametr ξ będący odwrotnością iloczynu gęstości cząstki i jej średnicy w sposób kolektywny dla wszystkich cząstek danej klasy chemicznej:

$$\xi_i = \frac{1}{\rho_i \cdot d_i} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \mu\text{m}} \right],$$

gdzie:

ρ_i – średnia gęstość cząstki w i -tej klasie chemicznej [g/cm^3],

d_i – średnia wartość średnicy cząstki w i -tej klasie chemicznej [μm].

W drugiej kolejności średnia ważona wartość ξ została obliczona dla całej populacji cząstek w próbce zgodnie z następującym wzorem:

$$\langle \xi \rangle = \sum_{i=1}^{i=8} \xi_i \cdot f_i,$$

gdzie:

ξ_i – parametr ξ i -tej klasy chemicznej cząstek w próbce,
 f_i – częstość występowania cząstek i -tej klasy chemicznej.

Średnie wartości średnic cząstek zostały obliczone dla każdej z ośmiu klas chemicznych cząstek obecnych w każdej próbce, jak również dla całej populacji cząstek

wykrytych w próbce dla danej odległości strzału według następującego wzoru:

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_j d_j}{N_j},$$

gdzie:

d_j – średnica j -tej cząstki [μm],

N_j – liczba cząstek w j -tej klasie chemicznej dla danej próbki (lub całej populacji cząstek w próbce dla danej odległości strzału).

Średnie wartości średnic cząstek $\langle d \rangle$ wykrytych w próbce pobranej w zależności od odległości strzału przedstawiono na rycinie 5a. Dane do tych obliczeń, tj. średnice cząstek, jak również przypisane im klasy chemiczne są podstawowymi parametrami stanowiącymi wynik analizy automatycznej w poszukiwaniu cząstek powystrzałowych w każdej z próbek. Gęstość została w sposób przybliżony obliczona jako średnia arytmetyczna gęstości każdego z pierwiastków w stanie stałym, które obecne są w cząstkach danej klasy (Tabela 6) i zostały zaczerpnięte z tablic fizycznych (Wikipedia, the free encyclopedia. List of chemical elements, w dniu 26 maja 2020 roku ze strony internetowej https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_chemical_elements).

Parametr $\langle \xi \rangle$ przedstawiony na rycinie 5b w funkcji odległości strzału ukazuje ogólne spojrzenie na rozpraszanie pozostałości powystrzałowych jako całą populację cząstek. Można zaobserwować, że parametr ten, a więc opóźnienie cząstek, maleje wraz z odległością od wylotu lufy broni. Trend ten jest związany ze wzrostem średniej wartości średnicy cząstek $\langle d \rangle$ widocznym na rycinie 5a.

Na tej podstawie ustalono, że nieorganiczna składowa pozostałości powystrzałowych w ogólności wykazuje takie samo zachowanie po opuszczeniu lufy broni tak długiej, jak i krótkiej. Takie zachowanie nieorganicznych cząstek powystrzałowych może częściowo wynikać z faktu, że ich formowanie zostaje zakończone wewnątrz lufy broni, w przeciwieństwie do organicznej składowej pozostałości powystrzałowych jako pochodnych prochu bezdymnego, którego ziarna mogą dopalać się w powietrzu już po opuszczeniu lufy.

Ta obserwacja, której dokonano dla eksperymentu przeprowadzonego z konieczności jednorazowo, warta jest dalszych badań dla różnych typów broni długiej, jak i dalszych odległości strzału wraz z powtórzeniami eksperymentów.

3.3. Charakterystyka pozostałości z wnętrza łuski nabojoyej jako materiału odniesienia

Analiza metodą SEM-EDX pozostałości pobranych z wnętrza trzech łusek nabojoych wykazała ogromną różnorodność faz i ich kształtów, które można zaobserwować jako odmienne odcienie szarości na obrazach zaprezentowanych na rycinie 6 dla cząstek wybranych

spośród wielu innych zbadanych cząstek. Na podstawie analizy punktowej w kilku obszarach tych cząstek ustalono, że obecne są dwie jaskrawsze i dwie ciemniejsze fazy, w których znajdują się pierwiastki odpowiednio o wyższych oraz niższych przeciętnych liczbach atomowych. Jaskrawsze obszary zawierają ołów i najczęściej przybierają formę drobnych kulek. Niektóre większe fragmenty cząstek o niejednorodnym odcieniu białym i jasnoszarym złożone są z ołowiu i antymonu. Duże ich fragmenty, zwykle stanowiące tło dla cząstek jaskrawszych zawierają bar, glin i tlen lub bar i tlen. Zarówno szczegóły morfologiczne cząstek z wnętrza łuski, jak i ich skład pierwiastkowy (Ryc. 6) pozostają w zgodności z morfologią (Ryc. 4) oraz klasami chemicznymi (Ryc. 2) populacji cząstek pobranych z powierzchni fragmentów dzianiny bawełnianej przestrzelonych z różnych odległości.

Jednakże niektóre składniki masy spłonki wraz z domieszkami pochodzącymi z materiałów budujących nabój mogą powodować różnice w składzie cząstek pozostających wewnątrz łuski nabojoyej w stosunku do tych, które przechodzą przez powietrze (Brożek-Mucha, 2007).

Przeprowadzono również uzupełniające badania składu pierwiastkowego pozostałości pobranych z wnętrza łuski za pomocą mikrospektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. Skorzystano z opcji skanowania wybranego obszaru próbki w celu zbadania rozkładu pierwiastków, tj. utworzenia jego mapy. Najpierw skanowano cały interesujący obszar krążka przylepnego o średnicy 12 mm, na którym znajdowały się pobrane pierwiastki, a następnie wykonano mapy trzech głównych pierwiastków: ołowiu, antymonu i baru. Ogólny obraz rentgenowski próbki przedstawia rycina 7, a mapy rozkładu ołowiu, antymonu i baru w wybranej cząstce są przedstawione na rycinie 8.

Na obu tych rycinach można zaobserwować, że rozkłady ołowiu, antymonu i baru bardzo często nie nakładają się na siebie w pełni. Jako że wiązka rentgenowska penetruje próbkę znacznie głębiej niż ma to miejsce w przypadku wiązki elektronowej w SEM, różnice w rozkładach tych pierwiastków ukazują niejednorodność składu w całej objętości cząstki, a nie tylko na jej powierzchni. Według wielu autorów oraz na podstawie doświadczeń autorów niniejszej publikacji można stwierdzić, że technika XRF jest użyteczna w analizie pierwiastkowej *in situ* fragmentów odzieży i rozkładających się tkanek oraz innych temu podobnych materiałów dla celów sądowych (Jansen, Knijnenberg, Stamouli, 2015). W niniejszej pracy mapy uzyskane metodą μ -XRF dla cząstek o dużych rozmiarach i złożonej budowie, pobranych z wnętrza łuski, pozwoliły na ukazanie nie tylko jednoczesnej obecności najbardziej charakterystycznych pierwiastków, tj. ołowiu, antymonu i baru, lecz także ich niejednorodnego rozkładu w objętości cząstek.

Pomimo tego, że granice wykrywalności dla techniki XRF są większe od tych dla SEM-EDX, analiza

punktowa kilku obszarów dla wybranych cząstek nie wykazała dodatkowych, ciężkich pierwiastków ponad te, które wykryte były metodą SEM-EDX dla badanej amunicji.

3.4. Wizualizacja 3D brzegów i najbliższego otoczenia otworów przestrzałowych w dzianinie bawełnianej

Zastosowanie techniki mikrotomografii do badań fragmentów dzianiny bawełnianej przestrzelonej z przyłożenia oraz kolejno z odległości 10, 50 i 70 cm dostarczyło unikatowej możliwości jednoczesnej wizualizacji w trzech wymiarach (3D) rozkładu cząstek powystrzałowych i uszkodzeń dzianiny bawełnianej.

Obserwacja obrazu otworu uzyskanego dla przestrzeliny z przyłożenia i jego otoczenia (Ryc. 9a) przedstawia nieregularny rąbek cząstek GSR wokół brzegów otworu widocznych w płaszczyźnie xy, oraz zakończeń włókien i nici, które wystają poza płaszczyznę xy w ślad za kierunkiem lotu pocisku, co uwidocznione jest na płaszczyźnie xz. Obrazy uzyskane dla przestrzelin z dalszych odległości (Ryc. 9b–d) wykazują nieregularność w rozkładzie cząstek GSR, jak również w ułożeniu włókien i nitek na brzegach uszkodzonej dzianiny w odniesieniu do płaszczyzny xy, które wygięte są zarówno przed, jak i za płaszczyznę materiału. Efekt ten jest szczególnie dobrze widoczny w przypadku przestrzeliny z odległości 10 cm (Ryc. 9c), której powierzchnia doznała prawdopodobnie najsilniejszych oddziaływań z gazami prochowymi. W miarę zwiększania odległości strzału efekty oddziaływania gazów prochowych są widoczne jako mniej dynamiczne, co pozostaje w zgodności z ogólnym trendem obserwowanym w rozkładzie śladów powystrzałowych wokół otworów przestrzałowych, jak pokazano na rycinie 1.

Rozdzielczość 20 μm , przyjęta podczas analizy $\mu\text{-CT}$, umożliwiła obserwację większych cząstek niż jest to możliwe w przypadku techniki SEM-EDX oraz ich skupisk i miejsc, w których występują w znacznych ilościach na powierzchni dzianiny i pomiędzy niemi oraz ściegami dzianiny. Zakresy rozmiarów cząstek nieorganicznych i ich skupisk na brzegach i w otoczeniu badanych przestrzelin w dzianinie bawełnianej dla odległości strzału 0, 10, 50 i 70 cm przedstawiono w tabeli 7.

W ten sposób uzyskane rezultaty przyczyniły się do poszerzenia wiedzy o mechanizmie osadzania się GSR na dzianinie przy strzałach z bliskiej odległości. Informacje te są komplementarne do wyników badań cząstek rozchodzących się w powietrzu bezpośrednio po wystrzale z broni palnej z użyciem technologii zasysania i filtrowania cząstek (Luten i in., 2018) i wspólnie w jeszcze większym stopniu ukazują złożoność mechanizmu formowania i osadzania się ich w otoczeniu użytej broni palnej.

4. Podsumowanie

Seria przestrzelin w dzianinie bawełnianej z odległości 0–70 cm z użyciem strzelby myśliwskiej kal. 12 była została poddana szczegółowym badaniom pod kątem osadzania się nieorganicznej składowej pozostałości powystrzałowych. Badania optyczne wsparte trójwymiarową wizualizacją za pomocą mikrotomografii komputerowej ukazały otwory o znacznych rozmiarach w dzianinie bawełnianej. Jedynie przy strzale z przyłożenia zaobserwowano deformację brzegów uszkodzonego materiału w kierunku poruszania się pocisku, natomiast w przypadku dalszych odległości strzału brzegi dzianiny były powyginane wraz z wystającymi niemi i włóknami w różnych kierunkach poza płaszczyznę materiału. Ponadto stwierdzono, że nieorganiczne cząstki GSR obecne w obszarze wokół otworów znajdują się nie tylko na frontowej powierzchni dzianiny, lecz także od spodu i pomiędzy jej niemi i włóknami. Pomimo zastosowania kompromisowej rozdzielczości w trójwymiarowym obrazowaniu $\mu\text{-CT}$, zapewniającej uwidocznienie zarówno nici w ściegu dzianiny, jak i mikroskopijnych cząstek powystrzałowych, ustalono, że na brzegach przestrzelin i w najbliższym ich otoczeniu koncentrują się cząstki dość dużych rozmiarów oraz ich skupiska wykazujące rozmiary od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów.

Koncentracja i właściwości cząstek obecnych w okręgu o promieniu 10 cm od środka przestrzeliny poddana była badaniu techniką SEM-EDX. Najmniejszą liczbę cząstek, mniejszą od 1000, stwierdzono dla przestrzeliny z przyłożenia, a największą, bliską 25 000, dla strzału z odległości 10 cm. Dla odległości w zakresie 20–70 cm liczby ujawnionych cząstek wynosiły od 10 000 do 15 000.

Ustalono, że 95% wszystkich cząstek GSR wykrytych w danej próbce wykazywało przeciętną średnicę 1 μm , maksymalną 5 μm . Nieznaczny trend rosnący zaobserwowano dla średnic cząstek wraz z odległością strzału.

Skład chemiczny cząstek przedstawiony w formie częstości ich występowania w danej klasie chemicznej jest jednoznacznie związany ze składem poszczególnych komponentów użytej amunicji, co zostało sprawdzone w odniesieniu do próbki pozostałości pobranych z wnętrza zużytej łuski naboju jako materiału odniesienia. Szczegółowe badania pozostałości z wnętrza łuski, przeprowadzone metodą SEM-EDX oraz komplementarną do niej techniką $\mu\text{-XRF}$, wykazały, że duże cząstki GSR są na ogół złożone z wielu faz o różnym składzie, zarówno na powierzchni, jak i w swojej objętości.

Podwyższona ilość ołowiu w próbce pobranej z otoczenia przestrzeliny z przyłożenia odzwierciedla znaczny wkład drobin pochodzących z ołowianego pocisku do populacji nieorganicznych pozostałości powystrzałowych.

Rozkład nieorganicznych cząstek powystrzałowych, gdy się weźmie pod uwagę zarówno ich skład chemiczny, jak i rozmiary, ogólnie przypomina ten uzyskany dla

przypadku przestrzelin w tkaninie bawełnianej z użyciem broni krótkiej. Obserwacja ta została poparta analizą parametru ξ będącego odwrotnością iloczynu średnicy cząstki i jej gęstości, które, zgodnie z prawem Stokesa, związane są z ruchem i zasięgiem cząstek w powietrzu. Wartość średnia ważona tego parametru $\langle \xi \rangle$ dla całej populacji cząstek w danej próbce była oceniana podobnie jak wartość średnia ważona średnic cząstek $\langle d \rangle$ w obrębie całej populacji cząstek w każdej z próbek pobranych w funkcji odległości strzału. Podczas gdy średnia wartość średnic cząstek $\langle d \rangle$ rośnie wraz z odległością strzału, średnia ważona parametru $\langle \xi \rangle$, a zatem także opóźnienie cząstek, maleje wraz z odległością od wylotu lufy broni. Zaobserwowane zachowanie systemu cząstek powinno być powiązane z faktem, że proces ich formowania kończy się wewnątrz broni. W związku z tym ruch cząstek poza bronią zależy głównie od ich rozmiarów i składu chemicznego oraz od właściwości powietrza, a w mniejszym stopniu od kalibru broni.

Niewątpliwie kaliber broni i amunicji, a więc większy ładunek miotający, determinuje większą prędkość początkową cząstek opuszczających lufę broni, jednakże brak jest danych na temat odległości, po przebyciu której opór powietrza zadziała efektywnie na poruszające się cząstki. Empiryczne badania balistyczne dostarczyły informacji, że przyspieszenie pocisku ma miejsce do odległości ok. 20 cm od wylotu lufy. Biorąc pod uwagę mikroskopijne rozmiary cząstek oraz że lepkość powietrza w ich przypadku odgrywa istotną rolę, należy się spodziewać, że opóźnienie cząstek nastąpi znacznie wcześniej niż opóźnienie pocisku.

Pomimo tego, że rezultaty prezentowane w niniejszej publikacji pochodzą z pojedynczych pomiarów dla przestrzelin jednego tylko cyklu strzałów testowych dla wybranych odległości z zakresu od 0 do 70 cm, stanowią one interesujący przyczynek do tezy, że pozostałości pochodzące ze spłonki są tej samej natury i zachowują się tak samo lub bardzo podobnie, zarówno dla broni krótkiej, jak długiej. Teza ta jest warta zweryfikowania na drodze dalszych poszerzonych badań rozkładu pozostałości powystrzałowych pochodzących z użycia broni długiej.

5. Wnioski

Każda z trzech zastosowanych metod analitycznych, wykorzystujących pod innym kątem promieniowanie rentgenowskie: spektrometria rentgenowska w połączeniu ze skaningową mikroskopią elektronową, spektrometria fluorescencji rentgenowskiej oraz mikrotomografia komputerowa, dostarczyły różnorodnych informacji o złożonych zjawiskach zachodzących podczas wystrzału z broni palnej i ich wpływie na tekstylia odzieżowe. W związku z tym wszystkie rodzaje uzyskanej informacji jednoznacznie wskazują na ogromny potencjał tych

technik w zastosowaniu do wyjaśniania zdarzeń z użyciem broni palnej dla celów sądowych, a szczególnie do oceny odległości strzału. Ponadto uzyskane w trakcie badań rezultaty, przeanalizowane w porównaniu do wcześniejszych badań nad rozkładem cząstek powystrzałowych, wskazały na tę samą naturę i bardzo podobne zachowanie cząstek pochodzących ze spłonki w najbliższym otoczeniu zarówno broni krótkiej, jak i długiej.

Zaobserwowanie takiego trendu w zachowaniu cząstek wskazuje interesujący kierunek dalszych, poszerzonych badań nad ich rozkładem w otoczeniu broni długiej w celu zweryfikowania tej obserwacji.

Wkład autorów do publikacji

1. Koncepcja i plan badań: Z. B.-M.
2. Pomiary metodami SEM-EDX oraz XRF: P. B., Z. B.-M.
3. Pomiary metodą CT: J. T., S. W.
4. Analiza i interpretacja wyników z SEM-EDX oraz XRF: P. B., Z. B.-M.
5. Analiza i interpretacja wyników z CT: J. T., S. W.
6. Formułowanie fragmentów publikacji: P. B., Z. B.-M., J. T., S. W.
7. Opracowanie całości publikacji w języku angielskim i polskim: Z. B.-M.

Podziękowania

Badania pozostałości powystrzałowych były częściowo finansowane przez Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie w ramach projektu VII/K: Fizykochemiczne badania pozostałości powystrzałowych pochodzących z amunicji nowego typu i cząstek pochodzenia środowiskowego dla celów sądowych, 2017–2019.

Autorzy wyrażają wdzięczność Panu mgr. inż. Krzysztofowi Snopkowskiemu, biegłemu z zakresu badań broni i balistyki sądowej w Krakowie, za jego profesjonalne wsparcie w trakcie pozyskiwania przestrzelin oraz Panu mgr. inż. Maciejowi Świętkowi z Instytutu Ekspertyz Sądowych za wykonanie profesjonalnych fotografii przestrzelin w materiale tekstylnym.