

Analyses de métaux

Comparaison d'alliages balistiques

Bertrand Frère, Fabien Suchaud, Guy Brun et Nicolas Haraczaj

Résumé	La comparaison de la composition d'éléments métalliques entre des échantillons prélevés sur une scène de crime et des échantillons prélevés lors de perquisitions peut permettre d'établir un lien entre un fait et une ou plusieurs personnes. Cette analyse fait appel à une étape de minéralisation suivie d'une quantification par ICP-MS. Les éléments majoritaires, mais également les éléments traces et les impuretés sont mesurés.
Mot-clés	Criminalistique, plomb, rapports isotopiques, ICP-MS, alliage balistique.
Abstract	Balistic alloys analysis and comparison Comparing the composition of metallic elements between samples from a crime scene and samples taken during search can establish a link between a fact and one or more persons. This analysis uses a mineralization step followed by quantification by ICP-MS. The major elements but also trace elements and impurities are measured.
Keywords	Forensic science, lead, isotopic ratio, ICP-MS, ballistic alloy.

De nombreux fragments métalliques peuvent être retrouvés sur une scène de crime. Qu'ils s'agissent d'éclats d'un engin explosif improvisé, de fragments laissés par l'arme du crime ou de résidus de projectiles balistiques, il peut être important pour l'enquête de déterminer précisément la nature de l'échantillon prélevé, et plus précisément sa composition chimique. De plus, lorsque plusieurs éléments sont découverts, la comparaison de leur composition permettra de déterminer s'ils peuvent avoir ou non une origine commune [1].

Plusieurs techniques permettent de réaliser l'étude des compositions des métaux. L'ICP-MS (« induced coupled plasma mass spectrometry » ou plasma induit couplé à la spectrométrie de masse), largement utilisé en criminalistique [2], est une technique de choix pour réaliser ces analyses.

Lors de la comparaison d'alliages balistiques, les méthodes de chimie analytique ne sont pas mises en œuvre en première intention. Ce sont systématiquement des méthodes classiques de balistique qui sont d'abord employées, comme l'observation optique à l'aide de stéréomicroscope pour la recherche et l'étude des stries caractéristiques. Lorsque ces méthodes ne peuvent pas être appliquées, du fait par exemple de la déformation trop importante du projectile, les méthodes de chimie analytique prennent alors toute leur importance [3].

Plusieurs techniques analytiques peuvent être mises en œuvre, mais les dossiers soumis au laboratoire concernant dans leur grande majorité des projectiles en plomb, c'est donc la méthodologie mise en place pour l'analyse de ces projectiles qui sera décrite ci-après.

Techniques d'analyse

La première étape, non destructive, peut être réalisée soit par fluorescence X soit par microfluorescence X en fonction de la taille de l'éclat après un nettoyage de sa surface. Cette technique permet de confirmer la nature de l'élément saisi (origine balistique ou non) et de réaliser une première disci-

mination. Lorsque la nature des métaux est similaire, une analyse quantitative par ICP-MS est réalisée après une étape de minéralisation par voie humide sous agitation ultrasonique (cuve à ultrasons). Cette analyse va permettre de quantifier les éléments présents dans l'alliage de plomb, mais également de travailler sur les rapports isotopiques du plomb [4-5].

S'agissant d'une analyse comparative, les paramètres de la minéralisation sont identiques et standardisés pour tous les échantillons. Les réactifs utilisés sont ultra purs, de même que les solvants et l'eau.

Outre les solutions utilisées pour le calibrage des appareils, des échantillons de plomb où sont certifiées les teneurs en impuretés⁽¹⁾, en antimoine⁽²⁾ et en ratios isotopiques⁽³⁾ sont utilisés tout au long de l'analyse.

L'analyse par fluorescence X ou par microfluorescence X ne nécessite *a priori* pas de préparation particulière. Toutefois, la technique utilisée étant une technique d'analyse de surface, si l'éclat présente de nombreux corps étrangers (sang, terre...), il peut être nécessaire d'en nettoyer la surface à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2 %. Lorsque cette analyse ne montre pas de différence, une analyse par ICP-MS est réalisée de façon à quantifier les éléments traces et les impuretés. Si aucune différence n'est mise en évidence, une quantification des rapports isotopiques du plomb est alors effectuée.

La prise d'essai est réalisée dans des conditions contrôlées, soit à l'aide d'une perceuse équipée d'un foret en tungstène, soit à l'aide d'une pince coupante. Idéalement, la prise d'essai doit être précisément d'environ 100 mg.

Contrairement à ce qui est couramment pratiqué [5-6], la minéralisation effectuée au laboratoire utilise un mélange à base d'eau oxygénée (H₂O₂), d'acide tétrafluoroborique (HBF₄) et d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en concentrations similaires.

Une analyse préliminaire de chaque minéralisat dilué au 1/10 permet de déterminer de façon semi-quantitative les éléments présents dans les solutions. Si aucune différence notable n'apparaît, une analyse quantitative est réalisée.

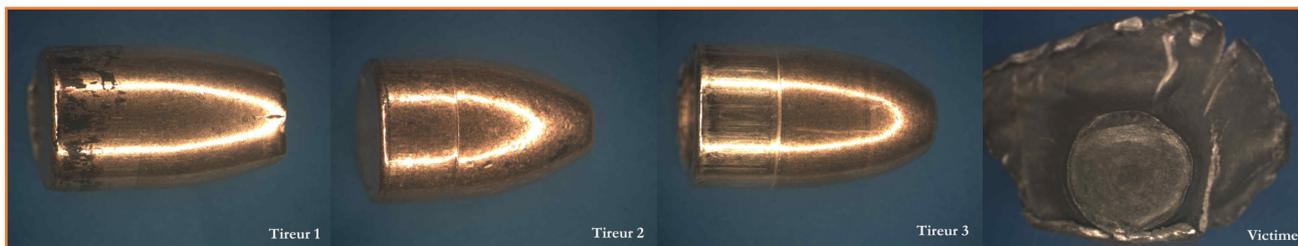


Figure 1 - De gauche à droite : projectiles des tireurs 1, 2 et 3 et prélevé sur la victime.

Résultats de l'analyse des éléments trace et des impuretés.

Scellé	Victime		Tireur 1		Tireur 2		Tireur 3	
	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Antimoine	4,2 %	4,2 %	3,6 %	3,9 %	3,6 %	3,8 %	3,2 %	3,2 %
Étain	0,19 %	0,19 %	0,20 %	0,12 %	0,29 %	0,29 %		
Arsenic	0,04 %	0,04 %	0,04 %	0,03 %	0,02 %	0,01 %		
Bismuth	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,03 %	0,03 %
Argent					0,003 %	0,003 %	0,001 %	
Indium	0,001 %	0,001 %	0,001 %	< 0,001 %	0,001 %	0,001 %		
Nickel	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %				

Il s'agit alors de mettre en évidence la présence d'un certain nombre d'éléments chimiques comme l'antimoine (Sb^{121}), utilisé comme durcisseur dans les alliages de plomb, mais également de déterminer les teneurs des éléments présents à l'état de traces au sein du plomb, à savoir le nickel (Ni^{62}), le cuivre (Cu^{65}), le zinc (Zn^{67}), l'arsenic (As^{75}), le sélénium (Se^{82}), l'argent (Ag^{107}), le cadmium (Cd^{111}), l'étain (Sn^{120}), le baryum (Ba^{137}), le titane (Ti^{47}) et le bismuth (Bi^{209}) [7].

Seuls les éléments présents sont reportés dans le tableau de résultats. Enfin, les valeurs des rapports isotopiques du plomb sont déterminées ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) [8].

Chaque analyse est réalisée sur deux prises d'essai (si l'échantillon le permet) et sur trois répliquats, ce qui permet de calculer le coefficient de variation.

L'étude commence par l'exploitation des teneurs en antimoine, puis en impuretés, et enfin l'analyse des rapports isotopiques. Concernant ces derniers, les écarts types calculés à partir de la déviation standard relative (RSD) établie sur trois répliques sont pris en compte pour la comparaison.

Dans le cas où les teneurs en antimoine, en impuretés et les trois rapports isotopiques du plomb ($204/206$, $207/206$ et $208/206$) sont non différenciables, une origine commune du plomb peut être envisagée. En revanche, dès qu'une mesure fait apparaître des différences, il est possible d'indiquer que les plombs analysés sont différents.

Exemple d'application

Les forces de l'ordre (police municipale et police nationale), alertées d'un braquage en cours dans une bijouterie, se transportent sur zone et sont pris à partie par les malfaiteurs. Lors des échanges de coups de feu, une personne ne prenant pas part aux faits est touchée mortellement. Les braqueurs sont finalement interpellés et leurs armes sont saisies (figure 1).

Une étude balistique des différentes trajectoires de tirs est réalisée afin de déterminer l'origine du tir mortel. Cette étude aboutit à l'hypothèse selon laquelle les trois tireurs pourraient

être l'auteur du tir mortel (il s'agit ici d'un des malfaiteurs, d'un policier municipal et d'un policier de la police nationale). Les armes des trois tireurs sont saisies mais le projectile prélevé sur la victime est trop dégradé et ne permet pas une étude comparative munition/arme (figure 1). Ce projectile est compatible avec les armes des trois tireurs (même calibre).

De fait, une approche par la comparaison de la composition chimique des munitions est réalisée. Les munitions des chargeurs des trois armes saisies sont récupérées et leurs compositions sont comparées selon le protocole décrit précédemment. Les trois tireurs sont référencés tireur 1, tireur 2 et tireur 3. Chaque chargeur contenant un seul type de munition (même marque), deux munitions sont prélevées par tireur pour étudier l'homogénéité des compositions.

Les résultats de l'analyse des éléments traces et des impuretés sont présentés dans le tableau ci-dessus.

Les teneurs des différents éléments analysés, et ce pour les trois tireurs, sont comparées à celles obtenues pour le projectile ayant touché la victime. On constate une forte similitude entre la munition du tireur 1 et celle prélevée sur la victime.

Concernant le tireur 2, quelques différences notables sont mises en évidence pour trois éléments (Sn, As et Ag). Cette première analyse, qui montre l'absence d'étain, semble exclure qu'une munition du tireur 3 ait touché la victime.

Les résultats obtenus sur la mesure des rapports isotopiques sont représentés sur la figure 2 (en ordonnées, le nombre de coups, et en abscisse, les échantillons).

L'étude des rapports isotopiques du plomb, que ce soit $204/206$, $207/206$ ou $208/206$, confirme ce dernier point. De même, les rapports isotopiques $207/206$ et $208/206$ des munitions du tireur 2 sont différents de ceux mesurés sur la munition prélevée sur la victime, ce qui permet également d'exclure cette munition. Enfin, les trois rapports mesurés sur la munition prélevée sur la victime et celles utilisées par le tireur 1 ne sont pas différenciables.

L'analyse de la composition des munitions associée à une étude de trajectoire balistique a ainsi permis de déterminer l'origine du tir mortel.

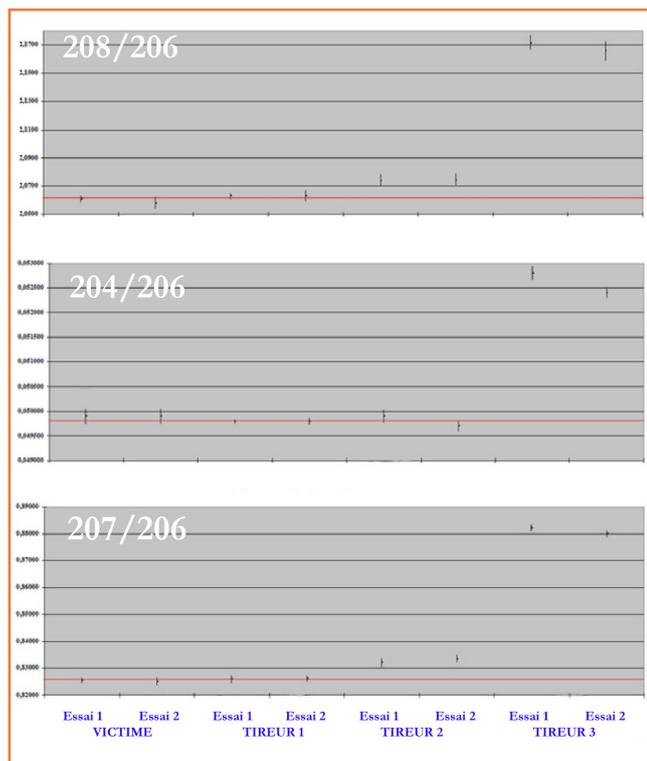


Figure 2 - Mesure des rapports isotopiques du plomb : 208/206, 204/206 et 207/206.

Conclusion

L'étude de la composition des munitions est un outil intéressant lorsqu'une comparaison balistique classique n'est pas réalisable. Toutefois, pour que cette étude soit pertinente, il faut réduire le nombre de munitions à comparer, ce qui peut être fait par exemple par une étude de trajectoire balistique ou de compatibilité des munitions.

L'étude des rapports isotopiques seule n'est pas suffisante. Il est nécessaire de prendre l'ensemble de la composition pour que les conclusions soient pertinentes.

Notes et références

- (1) BCR[®]-288 : matériau de référence certifié de plomb avec impuretés ajoutées (As, Bi, Cd, Cu, Se, Te, Tl et Zn).
- (2) Lead/Antimony binary PA 1.0 Batch n°B : matériau de référence certifié plomb/antimoine.
- (3) SRM 981 : matériau de référence certifié de plomb avec ratios isotopiques définis (Pb²⁰⁴, Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷ et Pb²⁰⁸).
- [1] Zeichner A., Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 376, p. 1178.
- [2] Ulrich A., Moor C., Vonmont H., Jodri H.R., Lory M., ICP-MS trace element analysis as a forensic tool, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378, p. 1059.
- [3] Dufosse T., Tournon P., Comparison of bullet alloys by chemical analysis: Use of ICP-MS method, *Forensic Sci. Int.*, **1998**, 91, p. 197.
- [4] Zeichner A., Ehrlich S., Shoshai E. *et al.*, Application of lead isotope analysis in shooting incident investigations, *Forensic Sci. Int.*, **2006**, 158, p. 52.
- [5] Wunnapuk K., Durongkadech P., Minami T. *et al.*, Differences in the element contents between gunshot entry wounds with full-jacketed bullet and lead bullet, *Biol. Trace Elem. Res.*, **2007**, 120, p. 74.
- [6] Keto R.O., Analysis and comparison of bullet leads by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *J. Forensic Sci.*, **1999**, 44, p. 1020.
- [7] Koons R.D., Grant D.M., Compositional variation in bullet lead manufacture, *J. Forensic Sci.*, **2002**, 47, p. 950.
- [8] Wunnapuk K., Minami T., Durongkadech P., Tohno S., Ruangyuttikarn W., Moriwake Y., Vichairat K., Sribanditmongkol P., Tohno Y., Discrimination of bullet types using analysis of lead isotopes deposited in gunshot entry wounds, *Biol. Trace Elem. Res.*, **2009**, 129, p. 27.



B. Frère



F. Suchaud



G. Brun



N. Haraczaj

Bertrand Frère (*auteur correspondant*) est chef du Département « Environnement Incendie Explosifs » à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)*.

Fabien Suchaud est chef de l'Unité d'Expertise « Environnement Analyse Chimique » du Département « Environnement Incendie Explosifs » à l'IRCGN*. **Guy Brun** et **Nicolas Haraczaj** y sont techniciens.

* IRCGN, Département ECX, 1 boulevard Théophile Sueur, F-93111 Rosny-sous-Bois Cedex.
Courriel : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !
www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France