

APLICAÇÕES DAS ANÁLISES DE RAZÃO ISOTÓPICA PARA A CRIMINALÍSTICA.

C. B. Barbieri^{1,2}; J. E. S. Sarkis²

¹Departamento de Criminalística – IGP/RS Av. Princesa Isabel 1056 CEP: 90690-000 – Porto Alegre – RS – Brasil Telefone: (51) 3223-6677 Email: cristina-barbieri@igp.rs.gov.br

²Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP: 05508-000 –São Paulo-SP, Brasil

RESUMO – As concentrações de isótopos estáveis na sua abundância natural têm demonstrado ampla utilidade em diversas áreas da criminalística. As análises de razão de isótopos estáveis de elementos leves realizadas por Espectrometria de Massas de Razão de Isótopos (IRMS) e de elementos pesados, por Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), podem ser utilizadas para a determinação de região de origem, autenticidade e discriminação de fontes de substâncias de origem orgânica e inorgânica, com aplicações já descritas nas áreas de perícia ambiental, documentoscopia, perícias de incêndio, crimes contra a vida, identificação de proveniência de drogas, entre outras. O presente trabalho pretende apresentar uma revisão das aplicações desta técnica na área da criminalística, uma vez que seu uso está apenas emergindo, restando a serem desvendadas outras utilidades para a mesma, o que requer o desenvolvimento de pesquisas neste campo.

PALAVRAS-CHAVE: análises; isótopos; criminalística.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da criminalística como ciência aplicada no âmbito jurídico-penal está intrinsecamente ligado ao aprofundamento dos peritos em técnicas analíticas que permitam a produção de provas consistentes e respaldadas por metodologias aceitas pela comunidade científica. A exploração de técnicas novas, ou seja, o desenvolvimento de pesquisas na área, é inerente à própria fundamentação epistemológica da disciplina, estando, inclusive, expresso na Constituição do Estado do Rio Grande do Sul de 1989. Nesse contexto, as análises de razão isotópica, uma técnica consagrada pela comunidade científica vem ganhando espaço nas publicações científicas internacionais, tendo sido observado também grande crescimento de seu uso para aplicações forenses. Atualmente, existe uma rede internacional, a *Forensic Isotope Ratio Mass*

Spectrometry (FIRMS) a qual congrega pesquisadores que utilizam esta técnica analítica para aplicações forenses. Esta rede tem realizado conferências trianuais, tendo a última ocorrido em 2010, onde foram apresentados mais de 50 trabalhos em sessões cujos temas incluíam determinação de origem geográfica, determinação de proveniência, perícia ambiental, explosivos e drogas ilícitas, dentre outras e mais de 30 pôsteres (FIRMS, 2010).

O diferencial das análises isotópicas reside no fato que as técnicas analíticas comumente empregadas podem identificar substâncias através de seus constituintes permitindo caracterizar duas substâncias como quimicamente idênticas. No entanto, em alguns casos, o questionamento de interesse criminal pode estar relacionado à presença de duas fontes para a mesma substância. A discriminação entre substâncias quimicamente idênticas, porém provenientes de fontes distintas pode ser feita,

em determinadas situações, por meio da técnica analítica Espectrometria de Massas de Razão de Isótopos. As análises isotópicas oferecem um potencial que vai além das demais análises ao proporcionarem interpretações relativas à origem geográfica e ao processo de manufatura das substâncias.

1.1 Isótopos

Isótopos são átomos cujo núcleo contém um mesmo número de prótons (Z), porém um número diferente de nêutrons (N) e, conseqüentemente, massas diferentes. O peso atômico dado na tabela periódica é a média ponderada da massa levando em conta a abundância natural dos seus isótopos. A maioria dos elementos possui um ou mais, até 10 para o estanho (Sn), isótopos estáveis com proporções (abundâncias) naturais conhecidas. A Tabela 1 apresenta exemplos de isótopos estáveis de elementos, suas respectivas massas e abundâncias naturais. Pequenas variações nessas proporções permitem a caracterização de diferentes materiais.

Tabela 1. Abundância natural percentual e massas de alguns isótopos estáveis.

Z	Nome	Símbolo	Massa Atômica (u)*	Abundância (%)**
1	Hidrogênio	¹ H	1,007825	99,9885
	Deutério	² H	2,014102	0,115
5	Boro	¹⁰ B	10,012937	19,9
		¹¹ B	11,009305	80,1
6	Carbono	¹² C	12,000000	98,93
		¹³ C	13,003355	1,07
7	Nitrogênio	¹⁴ N	14,003074	99,632
		¹⁵ N	15,000109	0,368
8	Oxigênio	¹⁶ O	15,994915	99,757
		¹⁷ O	16,999132	0,038
		¹⁸ O	17,999160	0,205
16	Enxofre	³² S	31,972071	94,93
		³³ S	32,971458	0,76
		³⁴ S	33,967867	4,29
		³⁶ S	38,967081	0,02
82	Chumbo	²⁰⁴ Pb	203,973029	1,4
		²⁰⁶ Pb	205,974449	24,1
		²⁰⁷ Pb	206,975881	22,1
		²⁰⁸ Pb	207,976636	52,4

* Segundo Audi e Wapstra (1993, 1995)

**Segundo Rosman e Taylor (1999)

As variações isotópicas naturais são dadas com relação a padrões definidos para os elementos e sua notação é feita em δ‰. Seu cálculo é dado pela Equação 1.

$$\delta \text{ } ^A\text{X}(\text{‰}) = \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} 10^3$$

Onde: ^AX=isótopo

R=razão isotópica

Equação 1. Determinação da variação isotópica com relação aos padrões de referência.

Os padrões internacionalmente utilizados para a determinação das variações isotópicas para os elementos leves estão descritos na tabela 2 assim como suas respectivas razões (R).

Tabela 2. Padrões internacionais de isótopos leves e suas respectivas razões isotópicas (R) (Adaptado de Bendassolli *et al*, 2010).

Elemento	Padrão	R
H	SMOW ¹	0,0001558
C	PDB ²	0,0112372
N	AIR ³	0,0036765
O	SMOW	0,0020052
S	CDT ⁴	0,0450045

¹ Standard Mean Ocean Water

² Pee Dee Belemnite

³ Atmospheric air N₂

⁴ Canion Diablo Triolite

Estas variações ocorrem devido ao fenômeno denominado Fracionamento Isotópico o qual se dá em processos físicos como mudança de estado, químicos como a precipitação e biológicos como a fotossíntese. A partição dos isótopos nestes processos ocorre porque as moléculas de massa menor possuem maior velocidade e/ou energia vibracional resultando em diferenças nas abundâncias (discriminação isotópica) no substrato e no produto.

As variações nas concentrações das espécies isotópicas, em diferentes condições ou fases num sistema físico, sujeito a um determinado processo é que determinam diferentes assinaturas isotópicas dos materiais ou substâncias sujeitas à análise. As assinaturas isotópicas com relação ao δ¹³C‰ de diferentes materiais são apresentadas na Figura 1.

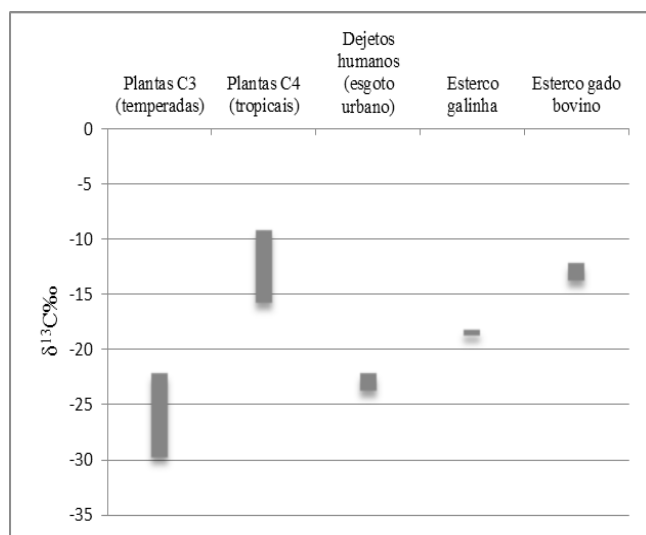


Figura 1. Assinaturas isotópicas com relação ao $\delta^{13}\text{C}\%$ de diferentes materiais (Adaptado de Bendassolli et al, 2010)

1.2 Equipamentos utilizados para as análises

As análises de razão isotópica de elementos leves são realizadas por Espectrometria de Massas, porém com equipamentos específicos para este fim denominados Espectrômetros de Massas de Razão de Isótopos (IRMS) os quais são especialmente projetados para medir proporções de determinados isótopos. Um espectrômetro de massas de razão de isótopos geralmente compreende os seguintes componentes: uma fonte de íons, um analisador de massas e um coletor de íons.

Uma das classificações dos espectrômetros de massa de razão isotópica é de acordo com a forma de admissão das amostras. Nos equipamentos de fluxo contínuo dotados de analisador de elementos a preparação das amostras é automática, sendo as amostras convertidas em gases puros por combustão, redução e pirólise na presença de catalisadores. Nos equipamentos de dupla admissão as amostras devem ser preparadas off-line e a amostra e o padrão na forma gasosa são inseridos no sistema por meio de linha de vácuo. Outra maneira de admissão envolve o acoplamento de um cromatógrafo a gás. A

separação do composto a ser analisado ocorre durante a cromatografia antes de este ser convertido por um reator de alta temperatura em um gás puro que será analisado no espectrômetro de massas. Este tipo de configuração permite análises isotópicas de compostos específicos, por exemplo, de $\delta^{13}\text{C}$ do benzeno, o que amplia ainda mais o poder discriminatório destas análises. As determinações de razões isotópicas de compostos específicos começaram a ser desenvolvidas no final da década de 80, início da década de 90 do século passado, inicialmente apenas para isótopos de carbono (PHILP, 2006). Atualmente seu uso foi expandido para razões isotópicas de hidrogênio e nitrogênio em compostos específicos e estão sendo exploradas análises de outros elementos como o Cloro (SHOUAKAR-STASH et alii, 2003) e o Bromo. As análises de razão isotópica de compostos específicos têm sido amplamente utilizadas área ambiental para a identificação de fontes de poluição por compostos orgânicos.

Para as análises de razão isotópica de elementos pesados, dentre os quais o estrôncio (Sr) e o chumbo (Pb) que apresentam interesse forense, os equipamentos utilizados são o Espectrômetro de Massas Multicoletor com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (MC-ICP-MS) e o Espectrômetro de massa por ionização térmica (TIMS). Ao primeiro pode ser integrado um sistema de ablação a laser para introdução de amostra, o que permite analisar amostras sólidas com preparo mínimo.

2. MÉTODO

A metodologia empregada neste trabalho foi a realização de uma revisão bibliográfica sobre o tema proposto que incluiu a busca de artigos em portais de divulgação de publicações científicas, bem como de materiais disponíveis na internet relativos às associações referentes a grupos de trabalho que atuam nesta área onde são apresentados, entre outros, casos de estudo que envolvam a técnica de análise isotópica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi identificado um desenvolvimento acentuado das aplicações de análises de razão isotópica para finalidades forenses, incluindo a área criminal, principalmente a partir do início deste século com base no aumento do número de publicações sobre o tema ao ano no periódico de divulgação científica especializado na área forense *Forensic Science International* (Fig. 2). Estas aplicações foram feitas nos mais variados campos da criminalística como crimes contra a vida humana, balística, crimes ambientais, incêndios, documentoscopia, crimes relacionados a drogas ilícitas e falsificação de alimentos e medicamentos.

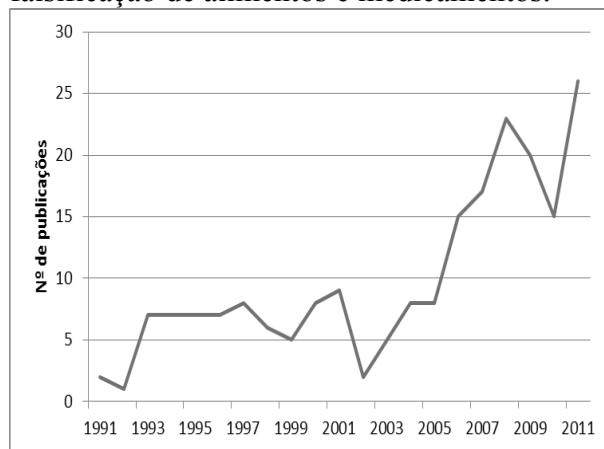


Figura 2. Publicações com o tema isótopos no periódico *Forensic Science International* por ano nas duas últimas décadas.

3.1 Crimes contra a vida

O uso dos isótopos estáveis nas circunstâncias que envolvem crimes contra a vida humana usualmente estão associados à obtenção de informações sobre a origem geográfica de restos humanos. Segundo DAEID et alii (2010), o uso de isótopos estáveis como ferramenta de identificação humana está rapidamente ganhando aceitação e credibilidade na comunidade das ciências forenses. Apesar de não ser possível uma identificação individualizadora com esta técnica, podem-se obter informações sobre o paradeiro de indivíduos numa escala de tempo recente, o que permite confirmar ou refutar afirmações de defesa ou acusação e/ou testemunhos. As

amostras biológicas utilizadas para obtenção de perfis isotópicos utilizando-se IRMS incluem cabelos, unhas, ossos e dentes (FRASER et alii, 2006). Os perfis isotópicos obtidos de amostras humanas refletem a assinatura isotópica dos alimentos e água ingeridos em escala de tempo relativamente recente. As razões isotópicas de ^{13}C e ^{15}N estão relacionadas aos alimentos consumidos, enquanto as de ^2H refletem a assinatura isotópica da água ingerida, assim como as de ^{18}O , porém com maiores limitações. As variações geográficas das assinaturas isotópicas de ^2H e ^{18}O nos Estados Unidos podem ser observadas na Figura 3. EHLERINGER et alii (2008) investigaram as relações entre assinaturas isotópicas dos cabelos dos habitantes dos Estados Unidos e proveniência geográfica. FRASER et alii (2006, 2007) estudaram as variações intra e entre indivíduos de uma região geográfica por meio de análises de unhas e cabelos e demonstraram que informações de paradeiro podem ser obtidas por meio dos perfis de ^2H de cabelos e unhas.

RAUCH et alii (2007) demonstram a utilização de isótopos estáveis leves e pesados para atribuição de origem a corpos não identificados. O caso em questão se tratava de um cadáver do sexo masculino encontrado em uma estrada na Alemanha. Análises isotópicas dos elementos leves (H, C e N) e pesados (Pb e Sr) nos tecidos do cadáver permitiram concluir que o mesmo seria originário da Romênia. ALKASS et alii (2011) associaram análises de ^{14}C em esmalte dentário às de ^{13}C para obter data de nascimento de cadáveres e indicação de sua origem.

Outras aplicações das análises de razão isotópica incluem análises de materiais encontrados na cena do crime como no caso de estudo relatado por FARMER et alii (2007). Neste caso um indivíduo estava sendo investigado por suspeita de tentar queimar materiais relacionados a um homicídio tendo sido coletados fósforos no local similares visualmente a fósforos encontrados na residência do suspeito. Análises isotópicas de ^{13}C and ^2H demonstraram que os fósforos coletados no local eram de origem distinta dos

encontrados na casa do suspeito. Nessa mesma linha também foram relatados usos das análises isotópicas para identificação de fitas adesivas, as quais são amplamente usadas em diversas atividades ilícitas, tendo sido obtido um bom poder discriminatório entre fitas de diferentes fabricantes, tanto do adesivo como da fita propriamente dita, em relatos de pesquisadores nas Conferências sobre o uso forense de análises isotópicas (FIRMS, 2005, 2010).

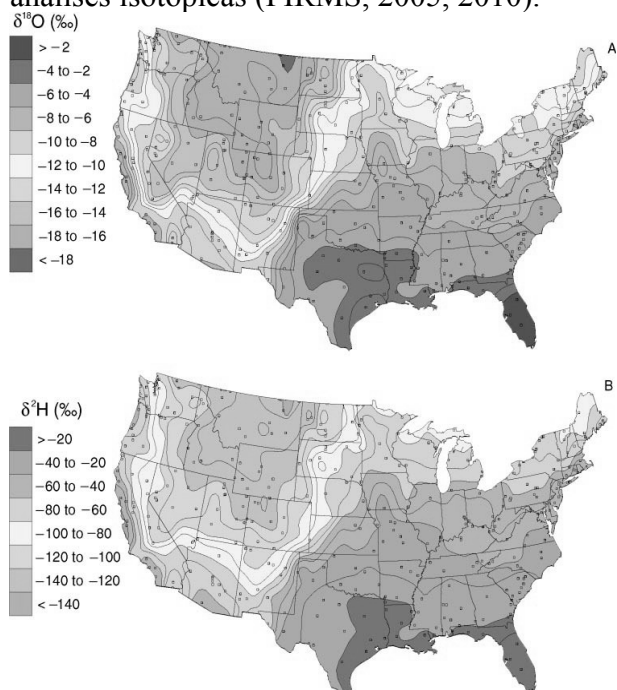


Figura 3. Distribuição espacial dos valores médios de (a) ^{18}O e (b) ^2H (KENDALL e COPLEN, 2001).

3.2 Balística

Em situações onde não é possível realizar as análises balísticas de microcomparação de projetis devido à ausência de microelementos nos mesmos as análises de razão isotópica de chumbo, associadas à razão antimônio/chumbo e padrão de elementos traço pode fornecer informações úteis. A abundância relativa dos diferentes isótopos do chumbo depende da idade de formação do minério do chumbo. Diferentes fontes de minério de chumbo utilizado como matéria prima para a produção da liga de chumbo utilizada na confecção dos projetis podem ser identificadas com base na razão isotópica de chumbo (ULRICH et alii,

2004). Estes autores relataram dois casos de estudo onde análises de razão isotópica de chumbo, associadas com outras análises de elementos foram utilizadas para verificar a possibilidade de identificação das mesmas como provenientes da mesma fonte. Os autores afirmam nas suas conclusões que os resultados das análises de razão de isótopos de chumbo dependem das matérias primas utilizadas no processo e que este tipo de análise pode apenas determinar que dois projetis sejam do mesmo tipo, portanto são análises mais apropriadas para exclusão de possibilidades do que para inclusão. ZEICHNER et alii (2006) verificaram em seus experimentos que a análise da composição isotópica do chumbo em material coletado em orifícios provocados por projétil de arma de fogo poderia indicar que determinado tipo de munição estava associada com um orifício em particular se as munições questionadas apresentarem variações significativas na assinatura isotópica do chumbo que as constitui.

3.3 Perícia ambiental

A perícia ambiental é uma das áreas da criminalística onde se observam variadas aplicações das análises isotópicas. Uma das principais aplicações é a atribuição de fontes de poluição e nesta área este tipo de análise apresenta ainda vasto potencial a ser explorado. Isótopos leves e pesados têm sido usados para este fim e, mais recentemente, as análises de isotópicas de compostos específicos trouxeram maior grau de precisão e, conseqüentemente, maior poder probatório às mesmas, sendo particularmente úteis para a discriminação de fontes, isto é, em áreas onde haja mais de um suspeito pela contaminação é possível, em muitos casos, definir com precisão qual o responsável e, caso haja contribuições de ambas partes, é possível quantificá-las devidamente. Análises de ^{15}N e ^{18}O permitem identificar fontes de contaminação por nitrato. O nitrato em concentrações superiores a 10mg/L na água causa risco à saúde humana, portanto contaminações acima destes níveis podem ser enquadradas como crime de poluição. SILVA et

alii (2002) identificaram fontes de contaminação por nitrato em águas de poços destacando o valor da técnica, que incluía análises isotópicas do ^{15}N e ^{18}O específicas do nitrato, para aplicações forenses em área urbanas.

Em casos de poluição por compostos orgânicos como aquelas provenientes de postos de combustíveis, que são muito comuns aqui no Brasil, sendo frequentes as solicitações de periciais ambientais para estes casos, as análises isotópicas, principalmente aquelas de compostos específicos, podem ser de alto valor. Conforme demonstrado por HOUGH *et alii* (2006), que utilizaram a técnica para identificar fontes de contaminação em solos contaminados com resíduos de hidrocarbonetos de petróleo em processo de degradação, as assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ de isoprenóides como o norpristano podem ser utilizadas como parâmetros para atribuição de fontes.

As análises isotópicas também têm aplicações em estudos relacionados à fauna, na perícia ambiental. Algumas das contribuições possíveis da metodologia é a diferenciação de animais domésticos/cativeiro de selvagens o rastreamento de deslocamentos de animais (BOWEN *et alii*, 2005; PODLESÁK *et alii*, 2008). KELLY *et alii* (2008) identificaram pássaros ilegalmente capturados por meio de análises de ^2H nas penas das aves o que permitiu a discriminação geográfica de subespécies.

3.4 Incêndios

Em casos de incêndios, têm sido relatadas aplicações da técnica na identificação de fósforos de segurança (FARMER *et alii*, 2009) e também de acelerantes de combustão os quais são compostos, na sua maioria, por hidrocarbonetos de petróleo de cadeias curtas a médias, coletados em locais de incêndios criminosos (JASPER *et alii*, 2002). Para os acelerantes de combustão a técnica geralmente utilizada é a de análises isotópicas de compostos específicos.

3.5 Documentoscopia

Os usos desta técnica na área de falsificação de documentos ainda são incipientes, contudo são vislumbradas aplicações na identificação de proveniência de tintas e papéis. Tem sido também utilizada a datação por ^{14}C para determinação da idade de documentos questionados (CANTÚ, 1995). Quanto aos papéis, VAN ES *et alii* (2009) demonstraram a potencial aplicação desta técnica para discriminação de papéis e de sua proveniência geográfica e um grupo na está desenvolvendo pesquisas e bases de dados para as assinaturas isotópicas de papéis na Austrália (FIRMS, 2010).

3.6 Drogas ilícitas

No campo das drogas ilícitas a técnica de análise isotópica tem sido aplicada para identificação geográfica e discriminação de processos de produção. Um dos principais problemas na aplicação desta técnica é a obtenção de amostras suficientes de origens conhecidas para estabelecimento das bases de dados e validações de métodos. Ainda assim, o potencial é grande e nesta área verificam-se pesquisas em nível nacional (SHIBUYA *et alii*, 2006;2007; FIRMS, 2010).

Em 2000, a *Nature* publicou um estudo de EHLERINGER *et alii* o qual demonstrava que a origem da cocaína podia ser corretamente identificada em 96% dos casos com base em análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ combinadas com o conteúdo de alcalóides traço. O mesmo autor e colaboradores também pesquisaram, juntamente com a cocaína, a geolocalização de amostras de heroína (EHLERINGER *et alii*, 1999). CARTER *et alii* (2002) identificaram tabletes de ecstasy de uma apreensão com relação à proveniência ou não de um mesmo lote, utilizando análises de ^{13}C , ^{15}N e ^2H .

3.7 Falsificações de alimentos e medicamentos

Outra aplicação das análises isotópicas, que é das mais desenvolvidas, diz respeito à análise de alimentos e medicamentos para verificação de adulterações e/ou falsificação. Aqui no Brasil, no

laboratório da Secretaria da Agricultura/LAREN/ IBRAVIN no Rio Grande do Sul, são realizadas análises de controle de qualidade de vinhos para determinação de sua autenticidade, permitindo a constatação de adição de açúcares exógenos em vinhos e sucos de frutas e de água exógena em vinhos, além de também auxiliar na determinação da sua origem geográfica (ADAMI *et alii*, 2010).

A falsificação de remédios tem crescido de forma alarmante desde 1990, sendo que a OMS estima que estes produtos ocupem cerca de 10% do mercado. SANTAMARIA-FERNANDEZ *et alii* (2009) utilizaram a técnica de análise isotópica para identificação de medicamentos antiretrovirais falsificados.

3.8 Explosivos

A utilização de razões isotópicas de ^{13}C e ^{15}N para análise de explosivos é talvez uma das mais antigas aplicações dos isótopos na área forense uma vez que já em 1975 NISSENBAUM publicava artigo descrevendo o uso desta técnica para análise de TNT fabricado em diferentes países. Desde então a sua utilização vem sendo ampliada e conclusões de estudos publicados na revisão sobre o tema feita por (BENSON *et alii*, 2006) sugerem que esta técnica pode diferenciar diferentes tipos de explosivos, bem como fontes de cloro e no perclorato utilizado em alguns destes e, até mesmo entre lotes diferentes de um mesmo fabricante, com sucesso.

4. CONCLUSÕES

O amplo crescimento das aplicações da técnica analítica de determinação de razão isotópica de elementos leves e pesados demonstra o seu vasto potencial para aplicações forenses. Contudo, no Brasil ainda se trata de uma técnica pouco explorada tendo sido encontradas apenas duas publicações na área de identificação de origem de drogas ilícitas.

Como outras técnicas forenses, as análises de razão de isótopos somente podem atingir seu potencial completo com a criação de bancos de dados de razão isotópica de elementos leves e

pesados. Para isso, é importante a divulgação da técnica, com suas aplicações e limitações, visando despertar o interesse de pesquisadores do meio acadêmico e dos órgãos governamentais com atribuições de pesquisa na área forense para que, com o desenvolvimento de pesquisas nesta área, seja possível que todos desfrutem das informações que ela pode trazer em todo o seu potencial.

5. REFERÊNCIAS

- ADAMI, L., DUTRA, S.V., MARCON, A.R., CARNIELI, G.J., ROANI, C.A., VANDERLINDE, R. Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analyses. *Rapid Commun. Mass Spectr.*. V.24:20, p. 2943–2948, 2010.
- AUDI, G. WAPSTRA, A. H. *Nucl. Phys. A.*, 565, p.1-65, 1993
- AUDI, G. WAPSTRA, A. H. The 1995 Update To The Atomic Mass Evaluation, *Nucl. Phys. A.*,595, p.409-480, 1995.
- ALKASS, K., BUCHHOLZ, B.A., DRUID, H. SPALDING, K.L. Analysis of ^{14}C and ^{13}C in teeth provides precise birth dating and clues to geographical origin. *Forens Sci Intern*, V. 209: 1-3, p. 34-41, 2011.
- BENDASSOLLI, J. A., OLIVEIRA, H. TRIVELIN, P. O., MORTATTI, J., Apostila da Disciplina Metodologia de Isótopos Estáveis. CENA/USP, p.1-152, 2010.
- BENSON, S., LENNARD, C., MAYNARD, P., ROUX, C. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry— A review. *Forensic Sci. Int.*, v.152, p.1-22, 2006.
- BOWEN, G. J., WASSENAAR, L. I., HOBSON K. A., Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics. *Oecologia* 143 p. 337-348. 2005.
- CANTU, A. A., A Sketch of Analytical Methods for Document Dating Part 1. The Static Approach: Determining Age Independent Analytical Profiles, *International Journal of Forensic Document Examiners*, Vol. 1:1, p. 40-50, 1995.
- DAEID, N.N., BUCHANAN, H.A.S, SAVAGE, K.A., FRASER, J. G., CRESSWELL, S.L. Recent Advances in the Application of Stable Isotope Ratio Analysis in Forensic Chemistry, *Aust. J. Chem.* 63, p.3–7, 2010.
- EHLERINGER, J.R., COOPER, D.A., LOTT, M.J., COOK, C. Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios. *Forensic Science International*, V. 106:, p. 27-35, 1999.
- EHLERINGER, J. R.; CASALE, J. F.; LOTT, M. J.; FORD, V. L. Tracing the geographical origin of cocaine. *Nature* 408, p. 311–312, 2000.

- EHLERINGER, J. R., BOWEN, G. J., CHESSON, L. A., WEST, A. G., PODLESAK, D. W., CERLING T. E. Hydrogen and oxygen isotope ratios in human hair are related to geography, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, p. 2788-2793, 2008.
- FARMER, N.L. RUFFELL, A. MEIER-AUGENSTEIN, W. MENEELY, J., KALIN, R.M. Forensic analysis of wooden safety matches: A case study. *Science & Justice*, v. 47:2, p.88-98, 2007.
- FARMER, N., CURRAN, J. LUCY, D., DAEID, N., MEIER-AUGENSTEIN, W. Stable isotope profiling of burnt wooden safety matches. *Science & Justice*, v.49:2, p.107-113, 2009.
- FRASER, I., MEIER-AUGENSTEIN, W., Kalin, R.M. The Role of Stable Isotopes in Human Identification: A longitudinal study into the variability of isotope signals in human hair and nails, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*; 20, p. 1109-1116, 2006.
- FRASER, I., MEIER-AUGENSTEIN, W. ²H isotope analysis of human hair and nails can aid forensic human identification and determine recent geographic movement, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, p.3279-3285, 2007.
- FIRMS. Fourth FIRMS Network Conference Abstracts. In Washington, DC, USA, 2010.
- FIRMS. Second FIRMS Network Conference. In, 2005.
- HOUGH, R. L., WHITTAKER, M., FALLICK, A. E., PRESTON, T., FARMER, J. G., POLLARD, S. J. T. Identifying source correlation parameters for hydrocarbon wastes using compound-specific isotope analysis. *Env. Poll.*, v. 14:3, p. 489-498, 2006.
- JASPER, J.P., EDWARDS, J. S., FORD, L.C., CORRY, R.A., FOURE, F., EATON, A. Forensic Applications of Stable Isotopes: Arson and Pharmaceutical Counterfeiting Abstract from the International Technical Working Group on Fire and Explosives, Orlando, Florida, 2002.
- KELLY, A. THOMPSON, R. NEWTON, J. Stable hydrogen isotope analysis as a method to identify illegally trapped songbirds. *Science & Justice*, v. 48: 2, p. 67-7, 2008.
- KENDALL, C., COPLEN, T.B. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States, *Hydrol. Process.* 15, p.1363-1393, 2001.
- PHILP, P., The Emergence of Stable Isotopes in Environmental and Forensic Geochemistry Studies: a review. *Environ Chem Lett.* 2006.
- PODLESAK D.W., TORREGROSSA, A.M., EHLERINGER, J.R., DEARING, M.D., PASSEY, B.H., CERLING., T. E. Turnover of oxygen and hydrogen isotopes in the body water, CO₂, hair, and enamel of a small mammal. *Geochim Cosmochim Acta.*;v.72:19, 2008.
- RAUCH, E., RUMMEL, S., LEHN, C., BÜTTNER, A. Origin assignment of unidentified corpses by use of stable isotope ratios of light (bio-) and heavy (geo-) elements—A case report. *Forensic Science International*, 168, 2-3, p.215-218, 2007.
- ROSMAN, K.J.R., TAYLOR P.D.P. *Pure Appl. Chem.*, 71, p.1593-1607 1999.
- SANTAMARIA-FERNANDEZ, R., HEARN, R., WOLFF, J.C. Detection of counterfeit antiviral drug Heptodin™ and classification of counterfeits using isotope amount ratio measurements by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) and isotope ratio mass spectrometry (IRMS). *Science & Justice*, v. 49:2, p. 102-106, 2009.
- SHIBUYA, E. K., SARKIS, J.E.S., NEGRINI-NETO, O., MARTINELLI, L.A. Carbon and nitrogen stable isotopes as indicative of geographical origin of marijuana samples seized in the city of São Paulo (Brazil) *Forensic Science International* v. 167:1, p. 8-15, 2007.
- SHIBUYA, E. K., SARKIS, J.E.S., NEGRINI-NETO, O., MOREIRA, M. Z., VICTORIA, R. L. Sourcing Brazilian marijuana by applying IRMS analysis to seized samples. *Forensic Science International*. V. 160:1, p. 35-43, 2006.
- SHOUAKAR-STASH, O. FRAPE, S. K., DRIMMIE, R.J. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *J. Contam. Hydrol.* 60(3/4) p.211-228, 2003.
- SILVA, S. R., GING, P. B., LEE, R. W., EBBERT, J. C. TESORIERO, A. J., INKPEN E. L. Forensic Applications of Nitrogen and Oxygen Isotopes in Tracing Nitrate Sources in Urban Environments *J. Env. For.*, v.3: 2, p. 125-130, 2002.
- ULRICH, A., MOOR, C., VONMONT, H., JORDI, H., LORY, M. ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool. *Anal. and Bioanal. Chem.*, 378(4), pp.1059-68, 2004.
- ZEICHNER, A., EHRLICH, S., SHOSHANI, E., HALICZ, L. Application of lead isotope analysis in shooting incident investigations. *Forensic Science International*, v. 158: 1, p. 52-6, 2006.