

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ВЫСТРЕЛА

В. И. Казимиров, А. Д. Зорин*, В. Ф. Занозина

УДК 543.421:623.4.024.2

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия,
603600, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5; e-mail: adzorin@mail.ru

(Поступила 22 декабря 2005)

Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследован элементный состав продуктов выстрела гладкоствольного и нарезного оружия. Установлена возможность путем анализа элементного состава продуктов выстрела дифференцировать тип снаряда (оболочечный/свинцовый), тип капсюля (оржавляющий/неоржавляющий) и тип пороха (дымный/бездымный). Показано, что содержание ртути в продуктах выстрела на поверхности предмета-носителя по мере хранения плавно уменьшается. Несмотря на это, ртуть как компонент продуктов выстрела может сохраняться на объекте-носителе (х/б ткань) при комнатных условиях более 45 сут.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, продукт выстрела, капсюльный состав, спектр флуоресценции, информативный элемент, медь.

The element composition of shot products for smoothbore and threaded weapon are investigated by the X-ray fluorescent analysis. The possibility of determining the type of a shell (bullet), the type of gunpowder and a capsule is established. It is shown that the content of mercury in the shot products at the surface of a carrier-subject is smoothly decreased in storage. In spite of this, mercury as a component of shot products can be retained on a carrier-object under the room conditions more than 45 days.

Keywords: X-ray fluorescent analysis, shot product, capsule content, fluorescent spectrum, informative element, copper.

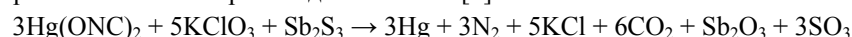
Введение. Продукты выстрела — наиболее распространенные объекты в криминалистике. Для их исследования традиционно применялись методы качественного химического анализа и диффузионной хроматографии (контактографии). Из инструментальных методов наиболее широко используется эмиссионный спектральный анализ. Существенным недостатком обоих методов является разрушение предмета — носителя продуктов выстрела при исследовании. Поскольку сохранность объекта имеет немаловажное значение для следствия, предпочтение отдается неразрушающим методам. Один из них — метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Продукты выстрела представляют собой многокомпонентную смесь, в которой присутствуют органические и неорганические составляющие — компоненты пороха и продукты его горения; продукты разложения капсюльного состава; продукты, образующиеся в результате взаимодействия материала снаряда, ствола оружия и раскаленных пороховых газов.

Продукты разложения капсюльных составов. Капсюльные составы, применяемые для наполнения капсюлей — воспламенителей пороховых зарядов патронов, — по химическому составу и, соответственно, по характеру его воздействия на канал ствола делятся на два типа: оржавляющий и неоржавляющий.

Оржавляющий капсюльный состав (ОКС) применяется достаточно давно и включает в себя следующие компоненты: гремучую ртуть ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) в количестве 16—50 %; бертолетову соль (KClO_3) 25—37 %; сульфид сурьмы (Sb_2S_3) 25—55 %.

Взрывчатое разложение ОКС происходит по схеме [1]:



При этом ртуть как легколетучий элемент может испаряться с поверхности предмета-носителя в течение нескольких часов [2].

USE OF THE X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS FOR THE INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF SHOT PRODUCTS

V. I. Kazimirov, A. D. Zorin*, and V. F. Zanozina (N. I. Lobachevski Nizhniy Novgorod State University, 23 biuld. 5 Ga-garin Ave., Nizhniy Novgorod, 603600, Russia; e-mail: adzorin@mail.ru)

Неоржавляющий капсюльный состав (НКС): тринитрорезорцинат свинца ($C_6H_5(NO_2)_3PbO_2$) в количестве 29—35 %; тетразен ($C_2H_8N_{10}O$) 2—4 %; нитрат бария ($Ba(NO_3)_2$) 39—45 %; двуокись свинца (PbO_2) 3—7 %; сульфид сурьмы и алюминиевая пудра ($Sb_2S_3 + Al$) 6—8 %.

При разложении НКС в числе прочих продуктов образуются оксиды свинца, сурьмы, бария и алюминия. Таким образом, основными информативными элементами, позволяющими различить ОКС и НКС по продуктам их разложения, являются Hg, K, Cl (источник — ОКС) и Ba, Pb (источник — НКС). Сурьма и сера присутствуют в составах обоих типов.

Продукты горения пороха. По физико-химическим свойствам порохи также делятся на два типа — дымные порохи (ДП) и бездымные (БДП). ДП представляют собой механические смеси, состоящие из нитрата калия (~75 %), угля (~15 %) и серы (~10 %). При сгорании ДП образует до 56 % от первоначальной массы твердых продуктов [3], в число которых входят такие соединения, как карбонат, сульфат и сульфид калия, $K_2S_2O_3$, KCNS, а также элементарные уголь и сера.

Основу БДП составляют нитраты целлюлозы, которые в зависимости от глубины нитрации делятся на пироксилины (содержание азота более 12 %) и коллоксилины (менее 12 %). Другая разновидность БДП — так называемые двухосновные порохи, в состав которых для увеличения энергии сгорания вводится до 30 % нитроглицерина. В качестве стабилизаторов, препятствующих разложению при длительном хранении, в БДП вводят дифениламин (до 1.5 %). Кроме дифениламина в БДП в незначительном количестве вводят флегматизаторы (вещества, замедляющие скорость горения): камфару, дибутилфталат и др., а также графит, препятствующий слипанию зерен. Известно [4], что в качестве пламягасящих добавок к БДП иногда применяют канифоль и сульфат калия. При сгорании БДП образуются преимущественно газообразные продукты — оксиды углерода, метан, вода, азот и др. [5].

Таким образом, основными информативными элементами, позволяющими различить продукты сгорания ДП и БДП, являются калий и сера.

Продукты, образующиеся при взаимодействии материала патрона и ствола оружия. В процессе выстрела вместе с потоком пороховых газов выносятся частицы, образующиеся при взаимодействии материала пули и канала ствола. Именно пуля и канал ствола — основные поставщики металлов, присутствующих в продуктах выстрела. Ниже перечислены металлы, присутствующие в продуктах выстрела, с указанием источников их происхождения.

Железо, хром и марганец входят в состав сплавов, из которых изготавливаются оружейные стволы. В зависимости от материала гильза является источником железа либо меди и цинка (в случае латунных гильз). При взрыве капсюля (в зависимости от его конструкции) в продукты выстрела могут попадать железо, медь, цинк, олово, свинец. Основным источником олова — станиолевая фольга, которой покрывают помещенный в капсюль капсюльный состав [5]. Обычная оболочечная пуля вносит в продукты выстрела железо, медь, цинк, безоболочечная — свинец и, возможно, сурьму, которая применяется в качестве добавки, повышающей твердость свинцовых пуль и дроби. Кроме того, в состав продуктов выстрела могут попадать материалы, наносимые на пулю с целью уменьшения трения о канал ствола. В качестве таких материалов в особых случаях применяют тефлон или сульфид молибдена [4].

Методы исследования продуктов выстрела. Для исследования продуктов выстрела применяются различные методы, чаще всего — методы оптической микроскопии, качественных химических реакций, диффузионной контактографии, эмиссионный спектральный анализ (ЭСА) [6]. Имеются публикации по использованию тонкослойной хроматографии [7], ИК спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии [8], а также РФА, нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного анализа (ААС) и полярографии [9]. За рубежом криминалисты широко применяют метод растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, позволяющий изучить как морфологию, так и элементный состав частиц продуктов выстрела [10].

В целом современные инструментальные методы исследования продуктов выстрела направлены на изучение либо неорганических компонентов (используются различные виды атомного спектрального анализа), либо органических составляющих (преимущественно хроматографические методы и ИК спектроскопия).

Как показал анализ литературы, метод РФА в основном применяется для исследования элементного состава продуктов выстрела, выявления на изучаемом объекте комплекса элементов, свойственных продуктам выстрела, для определения дистанции и направления выстрела, для установления руки, в которой находилось оружие в момент выстрела. РФА в сравнении с атомным эмиссионным и абсорбционным анализом имеет как преимущества, так и недостатки. Метод РФА менее чувствителен, чем ЭСА и ААС. Однако преимуществами РФА являются экспрессность, меньшая погрешность, несложная пробоподготовка (в большинстве случаев объект можно исследовать в нативном виде) и, что немаловажно для криминалистических исследований, метод РФА — неразрушающий. В отличие от ЭСА и ААС, РФА позволяет определять в составе продуктов выстрела такие неметаллы, как сера и хлор. В связи с этим метод РФА пред-

ставляется перспективным при исследовании состава продуктов выстрела в зависимости от вида боеприпасов и оружия.

Цель данной работы — изучить качественный и относительный количественный элементный состав неорганической части продуктов выстрела некоторых образцов нарезного и гладкоствольного охотничьего оружия. Кроме того, исследована зависимость состава продуктов выстрела гладкоствольного оружия от способа снаряжения боеприпасов.

Патроны для нарезного оружия изготавливаются промышленным способом, их конструкция и применяемые материалы жестко регламентированы соответствующими нормативными документами. Боеприпасы же для охотничьих ружей достаточно разнообразны по способу снаряжения. Для их изготовления могут использоваться латунные, пластмассовые или бумажные гильзы, капсули с различным типом инициирующего состава (ОКС и НКС). Свинцовые дробь или пуля могут помещаться в полимерный контейнер, который исключает или уменьшает взаимодействие снаряда и канала ствола. В качестве заряда может применяться как БДП, так и ДП. Указанные вариации могут влиять на состав продуктов выстрела.

В качестве образцов нарезного оружия использованы карабин СКС и пистолет АПС, штатными боеприпасами для которых являются патроны 7.62×39 мм и 9×18 мм соответственно, снаряженные оболочечной пулей (свинцовой пулей, имеющей корпус из сплава на основе железа, покрытый медьсодержащим сплавом); винтовка ТОЗ-18 и пистолет Марголина со штатным боеприпасом — патроном 5.6×15 мм, снаряженным безоболочечной свинцовой пулей. Образцом гладкоствольного оружия служило ружье ИЖ-27, предназначенное для стрельбы свинцовой дробью и пулей. Для отстрела из ИЖ-27 использовались боеприпасы следующих наиболее распространенных в криминалистической практике способов снаряжения: 1) пластмассовая гильза/НКС/БДП/свинцовая дробь без контейнера; 2) пластмассовая гильза/ОКС/БДП/свинцовая пуля без контейнера; 3) пластмассовая гильза/НКС/БДП/свинцовая пуля в пластмассовом контейнере; 4) латунная гильза/ОКС/ДП/свинцовая дробь без контейнера, залитая парафином (залитка парафином традиционно применяется при закреплении дробового снаряда в латунной гильзе); 5) латунная гильза/ОКС/БДП/свинцовая дробь без контейнера, залитая парафином.

С целью установления возможности применения метода РФА для дифференциации ОКС и НКС по продуктам выстрела предварительно проведено исследование продуктов взрывчатого разложения капсулей различных марок. Объектами являлись наиболее распространенные в нашей стране типы капсулей: ЦБ, Жевело, Жевело-NG, KB, D. Известно [11], что капсули ЦБ и Жевело содержат ОКС, а Жевело-NG, KB, D — НКС.

В данной работе применен рентгенофлуоресцентный спектрометр “Спектроскан МАХ-GV” (НПО “Спектрон”, Санкт-Петербург, Россия), позволяющий определять элементы в пробе от Na до U.

Эксперимент. Отбор продуктов разложения капсульных составов проводили следующим образом. Пустую пластмассовую гильзу снаряжали капсулем, в гильзу вставляли свернутый в трубку лист писчей бумаги с ватным тампоном, закрепленным в трубке клейкой лентой. Далее производили выстрел, извлекали из гильзы бумажный лист, фрагмент которого помещали в специальный держатель и регистрировали спектр флуоресценции. Для контроля также регистрировали спектр чистого образца той же бумаги. В ходе исследования спектров установлено, что в продуктах разложения ОКС присутствуют ртуть, калий, хлор и в незначительном количестве олово. Продукты разложения НКС содержат свинец и барий. Сурьма присутствует в продуктах разложения всех типов капсулей. Соответствующие участки спектров приведены на рис. 1.

Для отбора продуктов выстрела производили один выстрел в мешок из х/б ткани. Далее вырезали участок ткани, имеющий видимые следы окопчения продуктами выстрела, помещали в специальный держатель (он входит в комплект прибора) и регистрировали спектр флуоресценции. Эксперимент проводили трехкратно, для учета люминесценции ткани предварительно регистрировали ее фоновый спектр, который вычитали из спектра ткани с наслоениями продуктов выстрела.

Спектры продуктов разложения капсульных составов и продуктов выстрела регистрировали при следующем режиме работы прибора: напряжение трубки 40 кВ, ток трубки 2 мА, шаг сканирования 2 мÅ, время экспозиции 2 с, диапазон сканирования 780—5500 мÅ.

Обработку спектров и идентификацию элементов проводили с помощью программного обеспечения “Спектроскан-МАКС GV 4096”. Относительное содержание элементов в продуктах выстрела определяли методом простой нормировки по интенсивностям аналитических линий (табл. 1, там же указаны длины волн линий, выбранных в качестве аналитических исходя из интенсивности и отсутствия наложения на линии других элементов, присутствие которых возможно в продуктах выстрела).

Предпринята попытка определить время, в течение которого в продуктах выстрела сохраняется ртуть (речь идет о продуктах выстрела, полученных от патрона, снаряженного ОКС). Для этого через определенные промежутки времени регистрировался спектр одного и того же фрагмента ткани со ртутьсодержащими

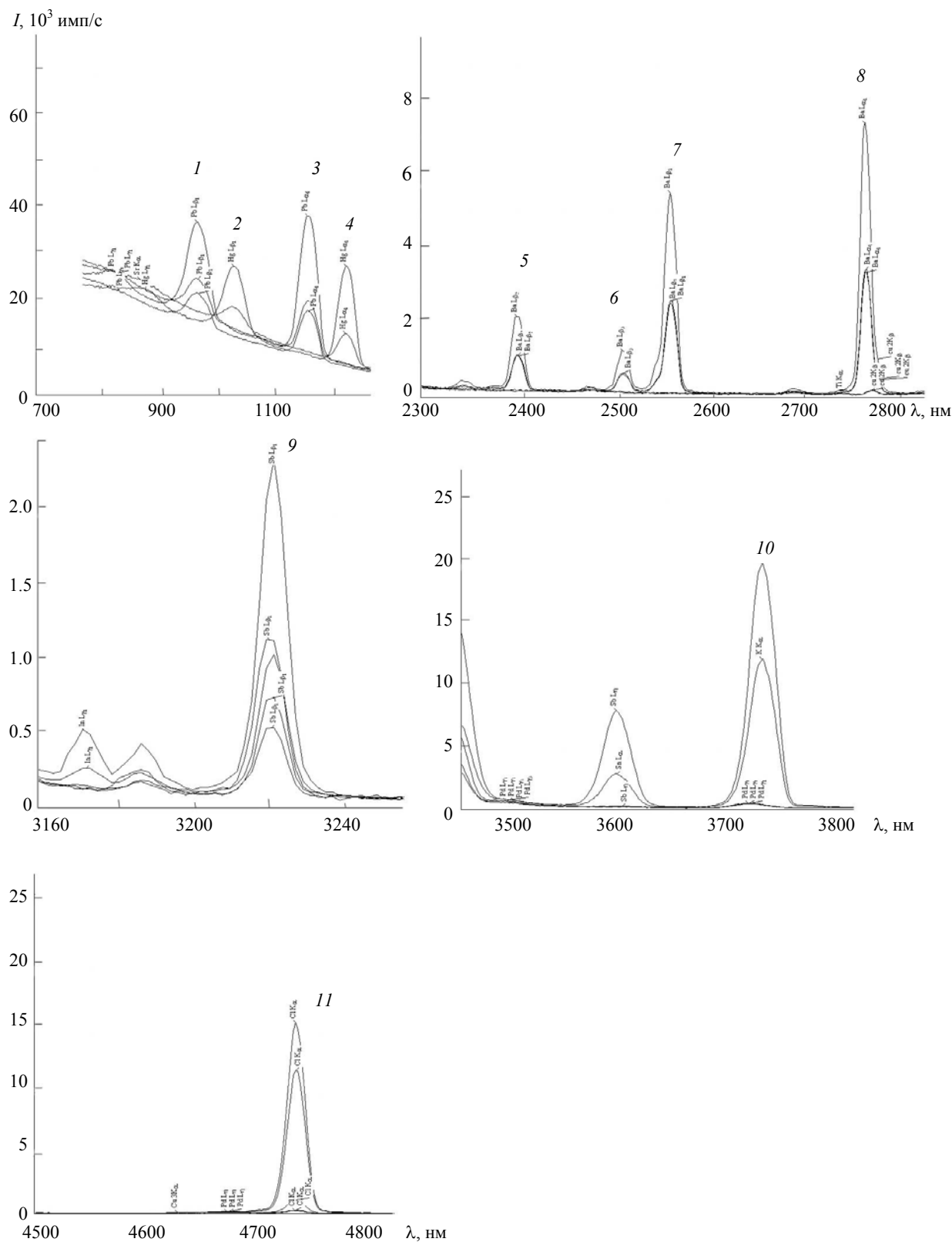
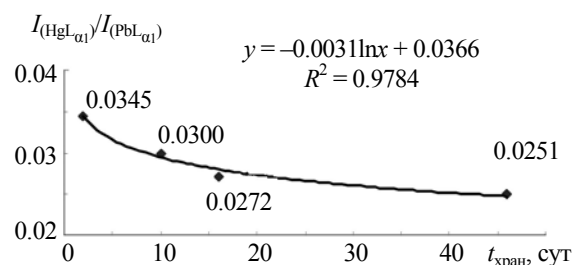


Рис. 1. Фрагменты спектров флуоресценции продуктов разложения капсулей различных типов: 1, 3 — линии свинца; 2, 4 — линии ртути; 5—8 — линии бария; 9 — линии сурьмы; 10 — линии калия; 11 — линии хлора, присутствующей в продуктах разложения капсулей всех типов (ОКС и НКС); 1, 3, 5—8 — в спектрах продуктов разложения ОКС типов Жевело KB D; 2, 4, 10, 11 — в спектрах продуктов разложения НКС типов ЦБ Жевело



продуктами выстрела. При этом фрагмент ткани хранился в помещении на свету при комнатной температуре. Изменение содержания ртути оценивалось по соотношению абсолютных интенсивностей линий: Pb L_{α_1} (1175.1 мÅ)/Hg L_{α_1} (1241.2 мÅ). Данные приведены на рис. 2.

Рис. 2. Зависимость изменения содержания ртути в продуктах выстрела от времени хранения

Обсуждение результатов. Из данных табл. 1 видно, что относительное содержание меди в продуктах выстрела из нарезного оружия оболочечной пулей в несколько раз выше, чем в продуктах выстрела свинцовым снарядом как из гладкоствольного, так и из нарезного оружия. Интересно отметить, что продукты выстрела из карабина СКС содержат железа и хрома во много раз больше, чем продукты выстрела из остальных видов оружия. Это может быть обусловлено большей твердостью оболочечного снаряда по сравнению со свинцовым, большей длиной ствола карабина, а следовательно, и большим временем контакта с ним пули (поэтому железа и хрома в продуктах выстрела из карабина СКС больше, чем тех же элементов в продуктах выстрела из пистолета АПС, хотя и в том и в другом оружии применяется оболочечный снаряд); более жесткими условиями работы (давление пороховых газов в канале ствола длинноствольного нарезного оружия порядка 3000—4000 атм, а в гладкоствольном охотничьем — до 900 атм) [11].

Т а б л и ц а 1. Содержание (отн. %) информативных элементов в продуктах выстрела

Вид оружия	Гладкоствольное ружье ИЖ-27					Карабин СКС	Пистолет АПС	Пистолет Марголина	Винтовка ТОЗ-18
	1	2	3	4	5				
Тип боеприпаса/способ снаряжения						7.62×39 мм	9×18 мм	5.6×15 мм	5.6×15 мм
Снаряд	Дробь без контейнера	Пуля без контейнера	Пуля в контейнере	Дробь без контейнера	Дробь без контейнера	Оболочечный	Оболочечный	Свинцовый безоболочечный	Свинцовый безоболочечный
Материал гильзы	Пластмасса	Пластмасса	Пластмасса	Латунь	Латунь	Латунь	Латунь	Латунь	Латунь
Тип капсуля	НКС	ОКС	НКС	ОКС	ОКС	ОКС	ОКС	НКС	ОКС
Порох	БДП	БДП	БДП	ДП	БДП	БДП	БДП	БДП	БДП
Элемент и длина волны аналитической линии, мÅ	Содержание, отн. %								
Pb L_{α_1} 1175.1	87.6—97.2	82.7—87.0	76.2—78.0	31.8—34.6	71.2—77.6		5.0—7.2	79.0—87.0	85.2—90.4
Hg L_{α_1} 1241.2		2.0—3.8		0.1—1.2	0.3—3.4		0.2—0.7		
Zn K_{β} 1295.3				0.1	0.2—1.1	1—1.3	0.4—2.0	0.1—0.5	
Cu K_{α_1} 1541.9	1.8—6.2	5.7—8.1	17.0—18.1	3.7—4.5	9.3—7.5	63.4—71.7	64.3—80.3		
Fe K_{β} 1756.7	0.2—0.9	0.4—1.0	0.4—0.7	0.3—0.8	0.2—0.8	13.2—20.4	1.5—3.0	0.7—1.5	0.1—0.3
Mn K_{α} 2103.2	0.1	0.1—0.3	0.1—0.2	0.1	0.1—0.3	0.4—0.6			
Cr K_{α} 2291.1	0.1—0.3	0.1—0.3	0.1—0.2	0.1—0.3	0.1	4.2—7.5	0.2—0.8		
Ba L_{β_1} 2567.6	0.1—2.7		2.5—3.3					11.3—19.1	8.5—14
Sn L_{β_2} 3175.1	0.2—0.8					0.1	0.1—0.5		
Sb L_{β_1} 3225.8	0.1—0.9	0.2—1.4	0.4—0.8	0.2—0.9	0.2—0.7	0.4—1.3	1.1—3.0	0.1—0.5	0.1—0.5
K K_{α} 3742.3		1.9—2.5		50.2—56.3	9.2—10.2	2.3—7.7	6.5—13.0		
Cl K_{α} 4728.8		0.7—1.1		0.1—0.2	0.9—4.1	1.1—5.5	3.8—5.4		
S K_{α} 5374.0	0.2—0.5	0.4—0.6	0.1—0.5	6.5—7.8	1.1—1.5	0.1—0.3	0.4—0.6	0.1—0.4	0.1—0.5

Содержание меди в продуктах выстрела из гладкоствольного оружия варьирует в достаточно широких пределах (1.8—18.1 отн. %), причем наибольшее относительное содержание меди (17.0—18.1) отмечается в случае, когда снаряд (пуля или дробь) изолированы от стенок ствола путем помещения снаряда в контейнер. При стрельбе неизолированным свинцовым снарядом содержание меди не превышает 9.3 отн. %. Как видно из данных табл. 1, применение латунных гильз при стрельбе из гладкоствольного оружия не влияет на содержание меди в продуктах выстрела, однако вносит в их состав цинк.

В продуктах выстрела патронами, снаряженными ОКС, обнаруживаются ртуть, калий и хлор в количествах 0.1—3.8, 1.9—13.0, 0.7—5.5 отн. % соответственно. Продукты выстрела, образующиеся при стрельбе патронами с НКС, содержат барий в количестве 0.1—3.3 отн. %, а ртуть, калий и хлор в них практически отсутствуют. Продукты выстрела патроном 5.6×15 мм с НКС кольцевого воспламенения также содержат барий, однако в значительно большем количестве (8.5—19.1 отн. %).

Тип применяемого пороха (БДП или ДП) оказывает влияние и на состав продуктов выстрела. При использовании БДП содержание калия и серы варьирует в пределах 1.9—13.0 и 0.1—1.5 отн. %. В продуктах выстрела ДП содержание калия возрастает до 50.2—56.3 отн. %, а серы до 6.5—7.8 отн. %.

В ходе проведенных исследований также установлено, что содержание ртути в продуктах выстрела, полученных от патрона, снаряженного ОКС, по мере хранения плавно уменьшается. Несмотря на это, ртуть как компонент продуктов выстрела может сохраняться на объекте носителя (х/б ткань) при комнатных условиях более 45 сут. Вероятно, это связано с образованием достаточно устойчивых нелетучих соединений ртути — оксидов, сульфидов и, возможно, амальгам. Полученные результаты о продолжительности сохранения ртути не согласуются с данными [2], в соответствии с которыми количество ртути, образующееся при одном выстреле из пистолета, может испариться в течение 5 ч.

Заключение. Относительное содержание меди, железа и хрома в продуктах выстрела из нарезного оружия оболочечной пулей в несколько раз превышает содержание этих элементов в продуктах выстрела свинцовой дробью или пулей из гладкоствольного оружия. Содержание железа и хрома в продуктах выстрела оболочечной пулей из длинноствольного нарезного оружия (карабин СКС) значительно больше содержания этих элементов в продуктах выстрела оболочечной пулей из короткоствольного нарезного оружия (пистолет АПС).

Наличие в продуктах выстрела бария может свидетельствовать о применении в патроне НКС, а наличие ртути и дополнительно калия и хлора — о применении ОКС. Кроме того, установлено, что ртуть в продуктах выстрела, находящаяся на поверхности х/б ткани, можно обнаружить даже через 45 сут хранения при комнатных условиях.

Относительное содержание калия и серы в продуктах выстрела ДП в 5—6 раз превышает содержание этих элементов в продуктах выстрела БДП.

Таким образом, метод РФА достаточно перспективен при исследовании продуктов так называемого близкого выстрела, отлагающихся на пораженной выстрелом преграде, и дает возможность в ряде случаев дифференцировать тип снаряда (оболочечный/свинцовый), тип капсюля (ОКС/НКС) и тип пороха (ДП/БДП).

[1] П.П.Карпов. Средства инициирования, Москва, Мир (1945)

[2] М.А.Сонин, И.Н.Шлюндина. Экспертная техника, № 111 (1990) 41—48

[3] D.De-Gaetano, J.Siegel. J. Forensic Sci., 35, N 5 (1990) 1087—1095

[4] <http://www.pistoletchik.ru/Library/fireandfume.html>

[5] Г.Каст. Взрывчатые вещества и средства воспламенения, Москва, Мир (1932)

[6] О.В.Микляева, И.Р.Степанова. Бюллетень Министерства юстиции РФ, № 4 (2003) 129

[7] Е.А.Всемирнова, В.М.Тульчинский. Экспресс-информация, № 14 (1983)

[8] В.Ю.Нуцков, Л.В.Бачурин. Экспертная практика, № 40 (1996) 51—54

[9] К.Д.Поль. Естественно-научная криминалистика, Москва, Юридич. лит. (1985)

[10] D.De-Gaetano, J.A.Siegel, K.L.Klomprens. J. Forensic Sci., 37, N 1 (1992) 281—300

[11] В.Л.Анощенко. Любительская охота, Смоленск, Русич (2001)