Rhodamine 6g and Basic yellow 40 is used to reveal traces on a metal, glass, skin, the plastic arts and other objects. Base yellow 40 is used on such surfaces, as canning jars, skin and plastic and also multicoloured surfaces. It dissolves with reagents that contain alcohol. Intensive yellow-green fluorescence occurs at 365 and 485 Nm. Luminol — an aqueous solution of 3-aminophthalhydrazite and sodium carbonate, is used to detect traces of hands formed by blood, fruit and vegetable juices, as well as some paints and powders of metals.

УДК 343.982.48

О. О. Посільський
кандидат хімічних наук,
завідувач відділу

О. С. Родюкова
старший судовий експерт

Г. В. Шовкова
кандидат хімічних наук, науковий співробітник

Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України

МОЖЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДОКУМЕНТІВ З ОЗНАКАМИ ШТУЧНОГО ЗІСТАРЮВАННЯ

На сьогоднішній день почастішали випадки надходження до експертних установ документів, які піддавались дії сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів. Зазначене призводить до невідповідності компонентного складу реквізитів документів дійсному часу їх виконання, і, як наслідок, ускладнює встановлення давності нанесення цих реквізитів. Наявність цієї проблеми призвело до необхідності детального вивчення процесів природного та штучного старіння документів, формулювання визначення терміну «штучне зістарювання документів» та розробки методів його виявлення в документах.

Збільшення в експертній практиці випадків виявлення ознак штучного зістарювання при проведенні досліджень із встановлення абсолютного віку реквізитів документів обумовлює необхідність більш детального вивчення даного питання. При цьому важливого значення набуває процес так званого «старіння» документів, який в значній мірі залежить від умов їх зберігання та експлуатації. Вивчення процесів старіння документів дозволяє виявити об’єктивні критерії та придатність штучно зістарених документів для подальшого дослідження при встановленні часу виконання їх реквізитів [1–6].

Старіння документів — неперервний процес, який проходить природно (звичайне старіння) або штучно (прискорене старіння). При будь-якому старінні матеріалів письма змінюється їх якісний і кількісний склад, морфологічні характеристики та/або фізико-хімічні властивості. Природне старіння повільно і незворотньо спостерігається для всіх видів матеріалів документів

під дією як внутрішніх (склад і структура матеріалів), так і зовнішніх факторів (вплив зовнішнього середовища). Процеси старіння документів значно прискорюються при несприятливих умовах зберігання (інтенсивна дія світла, тепла, вологи, забруднення повітря речовинами агресивної дії тощо).

Для визначення змін, які відбуваються в документах під дією зовнішніх факторів, потрібно детально розглянути, які процеси протікають в його складових частинах. Так, руйнування паперу в процесі старіння пов'язано з деструкцією волокон целюлози, які входять до його складу, що призводить до зміни його хімічних та фізико-механічних показників. Навіть при природному старінні паперу проходять незворотні зміни його складу під дією чинників навколишнього середовища, але швидкість таких процесів досить повільна і залежить від типу, складу, проклейки, умов обробки волокон паперу тощо. При старінні паперу під дією хімічних (гідроліз, дія лугів чи окисників), термічних факторів та випромінювання проходять процеси деструкції целюлози, пов'язані із змінами в його будові. Це відбувається внаслідок дії гідролітичних і окислювальних процесів та проявляється на властивостях паперу: знижується міцність (зменшується еластичність волокон, збільшується їх крихкість) та змінюється колір (від жовтого до коричневого) [7–9].

Окиснювальні і гідролітичні процеси призводять до порушення будови целюлози, скорочення волокон і, як наслідок, зниження міцності паперу та зміни кольору в сторону пожовтіння. Окиснювальні процеси в молекулах целюлози протікають переважно під дією кисню повітря, а гідролітичні — під дією вологи та кислотності середовища (показник pH). Значно прискорює процеси старіння нагрівання та опромінювання документів. Наприклад, УФ-випромінювання здатне руйнувати целюлозу навіть при відсутності кисню (фотохімічна деструкція) та прискорювати процеси гідролітичної і окислювальної деградації [9, 10].

З хімічної точки зору немає суттєвої різниці між процесами старіння, що протікають при УФ-опроміненні та нагріванні паперу. В обох випадках відбувається розрив ланцюгів і окислення функціональних груп целюлози, з утворенням однакових кінцевих продуктів. Так, при деградації паперу одночасно із зменшенням молекулярної маси волокон відбувається утворення низькомолекулярних сполук (фурфурол, оцтова кислота, 2,5-дигідроацетофенон та ін.), наявність яких опосередковано підтверджує проходження процесів старіння [10].

Після нанесення пасти кулькової ручки на папір одразу починаються зміни її агрегатного стану (висихання внаслідок втрати частини летких компонентів розчинників, затвердіння внаслідок полімеризації смол), знебарвлення внаслідок розкладу барвних речовин тощо [11, 12]. Саме на таких змінах в часі якісного та кількісного складу компонентів паст кулькових ручок основані методики встановлення абсолютного часу нанесення записів та підписів в документах. Тобто процес старіння пасти грає ключову роль при таких дослідженнях.

Швидкість старіння паст кулькових ручок, крім впливу зовнішніх чинників, залежить від властивостей матеріалу основи документу (товщина паперу, пористість, напрям волокон, проклейка, наявність підбілювачів тощо), складу компонентів пасти (барвників, пігментів, летких розчинників, смол тощо), а також від щільності нанесення пасти в штрихах.

Компоненти пасти піддаються старінню з різною швидкістю і можуть впливати на інші компоненти. Наприклад, природне старіння арилметанових барвників при відсутності інтенсивної дії світла і тепла проходить досить повільно, однак наявність світлочутливих компонентів у складі пасти, може прискорити процеси фотодеградації барвників. Деякі барвні речовини (наприклад, метиловий фіолетовий і кристалічний фіолетовий) можуть розкладатися не лише під дією випромінювання світла, а також у темноті внаслідок взаємодії з киснем повітря [13, 14].

До складу паст кулькових ручок входять леткі компоненти (похідні пропіленгліколю, бензиловий спирт, 2-феноксіетанол, 2-(2-феноксіетоксі) етанол дібензиловий етер тощо), кількість яких непрогнозовано (непередбачувано) зменшується при агресивному зовнішньому впливі, що ускладнює дослідження із встановлення часу виконання записів і підписів.

Таким чином, зовнішній вплив, в залежності від тривалості та інтенсивності дії зовнішніх факторів, може призвести до зміни компонентного складу реквізитів документів, в результаті склад їх компонентів не буде відповідати дійсному часу нанесення цих реквізитів [15]. При вирішенні даного питання необхідний детальний аналіз документу з урахуванням можливих змін його складових в результаті такого впливу. Наявність цієї проблеми призвело до необхідності формулювання визначення терміну «штучне зістарювання документів» та розробки методів виявлення його ознак в документах.

Для характеристики прискореного старіння документів необхідно сформулювати поняття штучного старіння як процесу прискореного старіння під дією сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів. При цьому, під звичайними умовами зберігання документів слід вважати умови, наближені до нормальних кліматичних умов (ГОСТ 15120-69 [16]) при відсутності дії сторонніх речовин та попадання прямих сонячних променів.

Дія зовнішніх факторів на документ призводить до процесу штучного (прискореного) старіння документів. Штучне зістарювання, в свою чергу, можна визначити як результат процесу штучного старіння. Таким чином, «штучне зістарювання документів» — це результат дії сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів, що виявляється у невідповідності компонентного складу реквізитів документів дійсному часу їх виконання.

Однією з основних задач, що ставиться перед експертами, які проводять попереднє вивчення документів на предмет їх придатності до проведення досліджень із встановлення абсолютного часу виконання реквізитів, є виявлення комплексу ознак штучного зістарювання.

З метою однозначного тлумачення подібних питань, під «ознаками штучного зістарювання» розуміються такі ознаки впливу сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів, які призвели до штучного зістарювання їх реквізитів.

Загалом, виявлення ознак, невластивих для звичайних умов зберігання документів, можна розділити на дві групи:

1. Ознаки, що виявляються на основі дослідження його зовнішнього вигляду без пошкодження документу візуально за допомогою криміналістичної лупи, мікроскопу, а також з використанням спеціального обладнання при різних умовах освітлення.

2. Ознаки, що виявляються фізико-хімічними методами дослідження переважно при частковому (фрагментарному) знищенні документу на основі аналізу складу та властивостей паперу і реквізитів документів.

Слід зазначити, що ознаки першої групи мають схожі характеристичні особливості з ознаками, які виявляються в ході встановлення фактів і способів внесення змін до документів (підчистка, змивання, травлення тощо), при дослідженні залитих, вицвілих реквізитів, а також реквізитів на обгорілих та згорілих документах. Зважаючи на це, ознаки першої групи вирішено відносити до таких, які встановлюються в межах задач технічної експертизи реквізитів документів (спеціальність 2.1).

Ознаки другої групи визначаються при порівняльному дослідженні якісного та кількісного складу досліджуваних об’єктів та зразків порівняння, та виявляються у зміні показників фізико-хімічних властивостей, нехарактерних для досліджуваних матеріалів. Із цього виходить, що для встановлення ознак, невластивих для звичайних умов зберігання документів (штучного зістарювання), необхідно проводити комплексні експертні дослідження.

В Київському НДІ судових експертиз проводилась судово-технічна експертиза документів з метою встановлення часу їх виготовлення. Для цього експертами окремо визначався час виконання кожного окремого реквізиту, зокрема записів чи підписів, наявних в документі.

Дослідженню із встановлення абсолютного часу нанесення реквізитів документів передує стадія зовнішнього огляду та морфологічного дослідження документа, яка проводиться візуально, за допомогою лупи і мікроскопу, а також з використанням спектральних люмінесцентних пристроїв, наприклад «Regula 4177». Під час проведення такого дослідження в наданому документі виявлено наступні ознаки:

– аркуш досліджуваного документа дещо зім’ятий, має злегка жовтуватий відтінок;

– папір аркуша рихлий та шорсткий на дотик, на ньому спостерігається велика кількість зморшок;

– з лицьової сторони папір аркуша документа має більш виражений жовтуватий відтінок ніж зі зворотної сторони;

– барвна речовина штрихів підписів (синьо-фіолетового кольору) хоча і має блиск, характерний для пасти кулькової ручки, але при цьому наявна тьмяність;

– барвні речовини штрихів підписів та елементів відтиску печатки просочуються у товщу паперу;

– у місці розташування відтиску печатки наявні розпливи барвної речовини світло-синього кольору (рис. 1а), обумовлені локальною дією на них сторонньої рідини (наприклад, зволоження), які в ІЧ-зоні спектру, мають більш інтенсивну люмінесценцію, ніж люмінесценція елементів відтиску (рис. 1б);

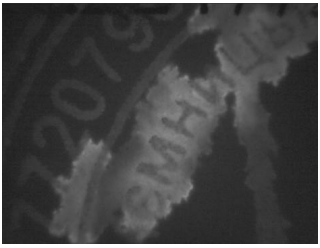
а) б) 

Рис. 1. Фрагмент відтиску печатки в досліджуваному документі (а — у видимій зоні спектру, б — в ІЧ-зоні спектру при збудженні зеленим світлом).

– в штрихах друкованих текстів спостерігається розтріскування та обсипання барвної речовини;

– барвна речовина знаків друкованих текстів місцями утворює однорідну розплавлену масу, в якій не проглядається дрібнозерниста структура тонеру, на окремих ділянках елементів друкованих знаків наявна змазаність речовини тонеру (рис. 2).

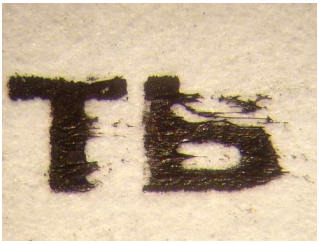


Рис. 2. Фрагмент друкованого тексту, у якому спостерігається змазаність друкованих знаків у вигляді «витягування» барвної речовини тонеру.

Аналізуючи сукупність виявлених ознак, експертом зроблено висновки про те, що на досліджуваний документ здійснювався вплив сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів, що могло призвести до штучного зістарювання його реквізитів.

В подальшому експертами досліджено якісний та кількісний склад барвних речовин, якими виконано підпис в документі, відповідно до Методики встановлення змін хімічного складу барвних речовин у часі [17]. При цьому, в отриманих спектрах виявлено зміщення максимуму поглинання барвника об'єкта (λ_{max} = 585 нм) відносно зразків порівняння (λ_{max} = 591 нм) в сторону короткохвильового діапазону (гіпсохромний ефект), що може бути пояснено дією на об'єкт інтенсивного світла та /або тепла (рис. 3).

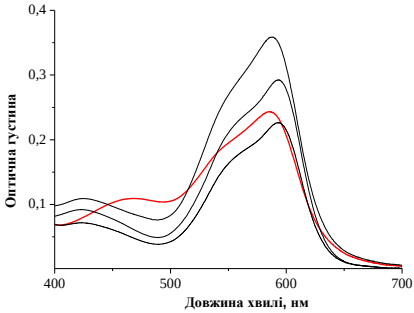


Рис. 3. Електронні спектри поглинання барвника пасти кулькової ручки чорного кольору, що одержані зі штрихів зістареного документу (лінія червоного кольору) та зразків порівняння (лінії чорного кольору).

Такий гіпсохромний ефект не дозволяє зробити висновок про спільну групову належність об'єктів та зразків, і, як наслідок, встановити час нанесення досліджуваних підписів. За виявленими ознаками групою експертів встановлено, що якісний склад компонентів пасти об'єктів дослідження змінився внаслідок стороннього впливу, що призвело до штучного зістарювання реквізитів документа. При цьому, з причини відсутності придатних для порівняння летких сполук в рецептурі паст кулькових ручок, якими виконані об'єкти дослідження, провести подальші дослідження не представилось можливим.

Таким чином, в результаті проведених досліджень експертами сформульовано висновок про те, що на досліджуваний документ здійснювався вплив сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів, що призвело до штучного зістарювання його реквізитів. Зважаючи на виявлені обставини, при проведенні цієї експертизами експертам не вдалося встановити час нанесення підписів в досліджуваному документі.

В іншій експертизі на вирішення експертів було поставлено питання про встановлення часу виконання одного із записів в журналі. В залежності від вигляду штрихів досліджуваного запису при різних умовах освітлення, їх поділено на три групи: I група — записи, які мають сіро-зелене забарвлення (рис. 4а), II група — записи, які мають слабке жовтувате забарвлення (рис. 4б), III група — записи, які мають слабке зеленувате забарвлення (рис. 4в).

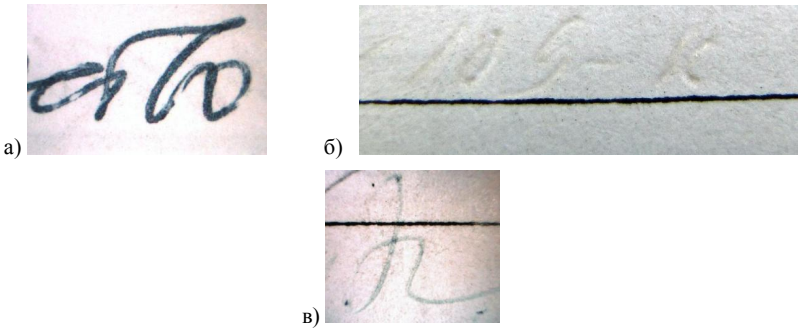


Рис. 4. Фрагменти досліджуваного запису в журналі
(а — І група штрихів; б — ІІ група штрихів; в — ІІІ група штрихів.)

При мікроскопічному дослідженні експертом виявлено комплекс ознак, достатній для висновку про те, що досліджуваний запис був виконаний різними пастами кулькових ручок. Встановити первинний колір паст, якими виконувались досліджувані записи не видалось можливим, при цьому барвна речовина записів ІІ групи на момент дослідження майже втратила свій колір, а жовтувате забарвлення штрихів обумовлено пожовтінням волокон паперу у цьому місці.

Крім того, візуально, за допомогою лупи і мікроскопу, а також з використанням спектральної люмінесцентної лупи «Regula 4177» встановлено наступне:

– аркуші журналу, на яких виконаний досліджуваний запис, мають нерівномірний сіруватий відтінок, більш виражений у нижній частині аркушів, саме у місці розташування досліджуваного запису; крім того, у порівнянні з іншими аркушами журналу, ці аркуші також мають більш виражений сіруватий відтінок;

– у досліджуваному записі забарвлення штрихів нерівномірне, барвні речовини та їх залишки тьмяні, мають відтінки (сірий та сіро-зелений), які нехарактерні для паст кулькових ручок, а у деяких місцях барвна речовина взагалі втратила свій колір;

– в штрихах запису, які мають жовтувате забарвлення в ІЧ-зоні спектру, люмінесценція штрихів нерівномірна: наявні ділянки з більш інтенсивною люмінесценцією у порівнянні з люмінесценцією інших штрихів (рис. 5).

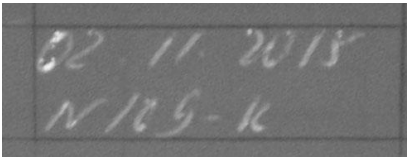


Рис. 5. Фрагмент запису ІІ групи штрихів у ІЧ зоні спектру
при збудженні зеленим світлом.

Вже на цьому етапі дослідження експертами встановлено, що на досліджуваний запис в журналі здійснювався вплив сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів, що призвело до його штучного зістарювання. У зв'язку з цим, подальші дослідження із встановлення часу виконання досліджуваного запису в журналі не проводились.

Слід зазначити, що в експертній практиці є приклади дослідження документів, в яких було встановлено ознаки впливу сторонніх факторів, але виявлений вплив не призвів до зміни складу барвників та летких компонентів паст кулькових ручок. Тобто дія зовнішніх факторів на документ, не призвела до штучного зістарювання його реквізитів.

Підсумовуючи вищевказане, можна зробити висновок, що сторонній вплив агресивних середовищ на реквізити документа можна виявляти інструментальними методами аналізу за нехарактерною зміною їх морфологічних та фізико-хімічних характеристик. При цьому важливо не лише встановити сам факт дії сторонніх факторів, невластивих для звичайних умов зберігання документів, але й проаналізувати їх вид, характерні ознаки і вплив на зміну властивостей реквізитів документу.

З досвіду експертної практики Київського НДІСЕ можна сказати, що в кожному третьому документі, який надається на дослідження з метою встановлення часу нанесення рукописних записів та підписів, виявляються ознаки дії сторонніх факторів, не властивих для звичайних умов зберігання документів. В той же час необхідно відмітити, що в більшості випадків такий вплив на документи не заважає використанню методик із встановлення абсолютного часу нанесення рукописних записів та підписів, хоча і значно ускладнює проведення подібних досліджень.

Перелік посилань

1. *Аксенова В. В.* Технико-криминалистическое исследование документов, подвергшихся естественному изменению. Київ,1972. 36 с.
2. *Касимова С. Ш.* Определение возраста документа. Москва, 1958. 80 с.
3. *Цымбал А. В.* Ключевые аспекты методических подходов при установлении абсолютного времени выполнения реквизитов документов с использованием газохроматографического метода исследований // Криминалистика и судебная экспертиза: міжвідом. наук.-метод. зб., присвяч. 100-річчю КНДІСЕ / КНДІСЕ. Київ, 2013. Вып. 58, ч.1. С. 256–267.
4. *Aginsky V. N.* Measuring ink extractability as a function of age — why the relative ageing approach is unreliable and why it is more correct to measure ink volatile components than dyes // Int. J. Forensic Sci. Doc. Examiners. 1998, V. 4. № 3. P. 214–230.
5. *Гаджикурбанов Б. А.* Искусственное старение документов как один из способов подделки документов: методы пресечения // Бизнес в законе. 2009. № 3. С. 135–136.
6. *Торопова М. В.* Возможности экспертного исследования документов, подвергавшихся агрессивному воздействию с целью установления последовательности выполнения в них реквизитов // Фотография. Изображение. Документ. 2013. № 4. С. 73–79.
7. *Вопросы* долговечности документа: сб. ст. Ленинград, 1973. 96 с.

8. *Porck H. J.* Rate of Paper Degradation. The Predictive Value of Artificial Aging Tests. Amsterdam, 2000. 40 p.
9. *Area C. A., Cheradame H.* Paper aging and degradation: recent findings and research methods // BioRes. 2011, V. 6 (4). P. 5307–5337.
10. *Schedl A., Zweckmair T., Kikul F.* Aging of paper — Ultra-fast quantification of 2,5-dihydroxyacetophenone, as a key chromophore in cellulosics, by reactive paper spray-mass spectrometry // Talanta. 2017, V. 167. P. 672–680.
11. *Weyermann C. Spengler B.* The potential of artificial aging for modeling of natural aging processes of ballpoint ink // Forensic Sci. Int. 2008, V. 180. № 1. P. 23–31.
12. *Cantu A.A.* On the behavior of certain ink aging curves // Forensic Sci. Int. 2017. V. 278. P. 269–279.
13. *Weyermann C., Kirsch D., Costa Vera C., Spengler B.* Photodegradation of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006, V. 17. P. 297–306.
14. *Weyermann C., Kirsch D., Costa Vera C., Spengler B.* Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods // J. Forensic Sci. 2009, V. 54. № 2. P. 339–345.
15. *Методика визначення* абсолютного віку документів / КНДІСЕ Мінюсту України. Київ, 2001. (Реєстр методик провед. суд. експертиз; 2.1.16).
16. *ГОСТ 15120-69*. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. Москва, 1969.
17. *Методика встановлення* змін хімічного складу барвних речовин у часі / КНДІСЕ Мінюсту України. Київ, 2015. (Реєстр методик провед. суд. експертиз; 8.11.41).

ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОКУМЕНТОВ С ПРИЗНАКАМИ ИСКУССТВЕННОГО СОСТАРИВАНИЯ

О. А. Посильский
Е. С. Родюкова
Г. В. Шовкова

В статье детально рассмотрено процессы, которые происходят в документах под действием внешних факторов. Отмечено, что внешнее воздействие, в зависимости от продолжительности и интенсивности действия посторонних факторов, может привести к изменению компонентного состава реквизитов документов, в результате состав их компонентов не будет соответствовать действительному времени нанесения этих реквизитов.

На основе анализа процессов старения в документах сформулировано понятие «искусственное состаривание документов». Обобщены признаки действия внешних факторов, не характерных для обычных условий хранения документов. С целью однозначного толкования указано, что следует понимать под «признаками искусственного состаривания» в документах.

Представлены результаты исследований, при проведении которых выявлено признаки воздействия внешних факторов на документ. В данных конкретных случаях это привело к искусственному состариванию документов и сделало невозможным установить время выполнения исследуемых записей и подписей. В то же время подчеркнуто, что в экспертной практике есть примеры исследования документов, в которых выявлено признаки воздействия посторонних факторов, но такое действие не привело к изменению состава красителей и летучих компонентов паст шариковых ручек. То есть действие внешних факторов на документ, не привело к искусственному состариванию его реквизитов.

Сделаны выводы, что агрессивное внешнее воздействие на реквизиты документов можно выявить с помощью инструментальных методов анализа по нехарактерным изменениям их морфологических и физико-химических характеристик. Отмечено, что для выявления признаков такого воздействия, необходимо проводить комплексные экспертные исследования.

При изучении процессов старения в документах выявлено объективные критерии пригодности искусственно состаренных документов для дальнейшего исследования при установлении времени выполнения их реквизитов. Установлено, что в большинстве случаев влияние внешних факторов на документ не мешает использованию методик установления абсолютного времени нанесения рукописных записей и подписей, хотя и значительно усложняет проведение подобных исследований.

THE POSSIBILITIES OF STUDYING DOCUMENTS WITH SIGNS OF ARTIFICIAL AGING

O. Posilskyi
O. Rodiukova
H. Shovkova

The article shows details the processes that occur in documents under the influence of external factors. It is noted that the external impact, depending on the duration and intensity of the action of extraneous factors, can lead to a change in the component composition of the requisites of documents, as a result, the composition of their components will not correspond to the actual time of applying these requisites.

It is formulated the notion of “artificial aging of documents” on the basis of the analysis of aging processes in documents. There are also generalized signs of the action of external factors that are not typical for the usual conditions for the storage of documents. It is indicated what should be understood as “signs of artificial aging” in documents for the purpose of unambiguous interpretation.

The results of the research are presented, in the course of which the signs of the influence of external factors on the document are revealed. In these specific cases, this led to an artificial aging of the documents and made it impossible to determine the time of execution of the researched records and signatures. At the same time, it is stressed that in the expert practice there are examples of examining documents in which signs of influence of extraneous factors are revealed, but such action did not lead to a change in the composition of dyes and volatile components of ballpoint pens. That is, the effect of external factors on the document, did not lead to the artificial aging of its requisites.

It is concluded that an aggressive external effect on the requisites of documents can be detected with the use of instrumental methods of analysis for uncharacteristic changes in their morphological and physicochemical characteristics. It is noted that to identify the signs of such an impact, there is a need to conduct complex expert studies.

When studying the aging processes in documents is revealed objective criteria for the suitability of artificially aged documents for further investigation in determining the time of performance of their requisites. It is established that in most cases the influence of external factors on the document does not interfere with the use of techniques for establishing the absolute time for the determination of handwritten notes and signatures, although it considerably complicates the conduct of such studies.