

Zkušenosti s inovativními analytickými metodami pro materiálovou analýzu uměleckých předmětů v rámci forenzní praxe

Experience with Innovative Analytical Methods
for the Material Analysis of Artifacts in Forensic Analysis

Marek Kotrlý — Josef Uher — Michal Pech —
Jana Zálišová — Ivana Turková — Petr Čejka

Klíčová slova:

forenzní analýza | rentgenové zobrazování | multispektrální analýza |
XRF | elektronová mikroskopie

Keywords:

forensic analysis | X-ray imaging | multispectral analysis | XRF | SEM/EDS

Většina expertiz ve forenzní oblasti se zabývá určováním, popisem a komparacemi prakticky libovolných fází, které mohou přijít do styku s osobami či předměty. V obecném případě se ve forenzní laboratoři lze setkat s materiály jak přírodního původu, tak i libovolnými hmotami vzniklými činností člověka. V oblasti anorganických materiálů se obvykle kombinují metody SEM/EDS/WDS/CL, optická mikroskopie v procházejícím a odraženém světle a fluorescence, XRF/mXRF, Ramanova spektroskopie/FTIR, XRD/mXRD, multispektrální metody a rentgenové zobrazovací metody. V poslední době nachází uplatnění i technologie fokusevaného iontového svazku, nebo hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů. Velmi významný je fakt, že metody musí být prakticky nedestruktivní a po provedených analýzách je zachována plná důkazní hodnota vzorku. Na trhu s moderním uměním se objevuje velké množství padělků, některé jsou odlišitelné pouhým okem, některé jsou velmi kvalitní a vyžadují sofistikovanou analýzu a znalosti. Velmi zajímavou a pestrou oblastí je analýza drahých a ozdobných kamenů, šperků a perel. Rozlišení např. pěstovaných a přírodních perel, kde se cena může lišit u stejné velikosti a kvality i o několik řádů, nemusí být triviální. Oba tyto druhy perel mají identickou povrchovou mikromorfologii a je nutná analýza izotopického složení, či nedestruktivní studium vnitřní struktury perly. Prokázání sofistikovaných podvodů drahých kamenů a šperků často také vyžaduje speciální techniky a znalosti.

The majority of forensic examinations are concerned with the identification, characterisation and comparison of virtually any phases that may come into contact with individuals or objects. In general, forensic laboratories encounter materials of both natural origin and a broad spectrum of substances resulting from human activity. Within the domain of inorganic materials, analytical workflows typically combine scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive, wavelength-dispersive and cathodoluminescence detectors (SEM/EDS/WDS/CL), optical microscopy in transmitted and reflected light, fluorescence techniques, X-ray fluorescence (XRF/mXRF), Raman spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD/mXRD), multispectral techniques, and X-ray imaging methods. In recent years, focused ion beam (FIB) technologies and secondary ion mass spectrometry (SIMS) have also been increasingly employed. A fundamental requirement of forensic analysis is that the applied methods are essentially non-destructive, ensuring the preservation of the full evidential value of the sample following examination. The contemporary art market is characterised by a substantial prevalence of forgeries; while some may be identified through visual examination alone, others exhibit a high degree of sophistication and necessitate advanced analytical techniques in combination with expert knowledge. A particularly complex and diverse area of forensic analysis is the examination of precious and decorative stone materials, jewellery and pearls. The differentiation between cultured and natural pearls, for example—where the market value of specimens of identical size and apparent quality may differ by several orders of magnitude—is non-trivial. Both pearl types display indistinguishable surface micromorphology; therefore, reliable discrimination requires isotopic composition analysis or non-destructive investigation of the internal structure of the pearl. The current marketplace also includes numerous forgeries of gemstones and jewellery. The demonstration of sophisticated fraudulent practices in this field frequently requires highly specialised analytical techniques and expert interpretation.

Úvod

Většina expertiz ve forenzní oblasti se zabývá určováním, popisem a komparacemi prakticky libovolných fází, které mohou přijít do styku s osobami či předměty. V obecném případě se ve forenzní laboratoři lze setkat s materiály jak přírodního původu, tak i libovolnými hmotami vzniklými činností člověka. Světová forenzní pracoviště proto jsou vybavena špičkovými analytickými přístroji, které jsou schopné analyzovat větší část přestavitelných materiálů a hmot. V oblasti anorganických materiálů se obvykle kombinují metody SEM/EDS/WDS/CL, optická mikroskopie v procházejícím a odraženém světle a fluorescence, XRF/mXRF, Ramanova spektroskopie/FTIR, XRD/mXRD, multispektrální metody a rentgenové zobrazovací metody. V poslední době nachází uplatnění i technologie fokusovaného iontového svazku, nebo hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů. Velmi významný je fakt, že metody musí být prakticky nedestruktivní a po provedených analýzách je zachována plná důkazní hodnota vzorku. Moderní metody se uplatňují i při průzkumu barevné vrstvy, kdy se jedná typicky o multidisciplinární analýzu. Na trhu s moderním uměním se objevuje velké množství padělků, některé jsou odlišitelné pouhým okem, některé jsou velmi kvalitní a vyžadují sofistikovanou analýzu a znalosti. Velmi zajímavou a pestrou oblastí je analýza drahých a ozdobných kamenů, šperků a perel. Rozlišení např. pěstovaných a přírodních perel, kde se cena může lišit u stejné velikosti a kvality i o několik řádů, nemusí být triviální. Oba tyto druhy perel mají identickou povrchovou mikromorfologii a je nutná analýza izotopického složení, či nedestruktivní studium vnitřní struktury perly. Na současném trhu se objevuje také řada padělků drahých kamenů a šperků. Prokázání sofistikovaných podvodů i v této oblasti často vyžaduje speciální techniky a znalosti. V současné době je např. světový trh zaplavován syntetickými diamanty vysoké kvality. Jejich odlišení od přírodních není snadné a vyžaduje komplexní analýzu.

Komplexní analýza uměleckých předmětů a artefaktů

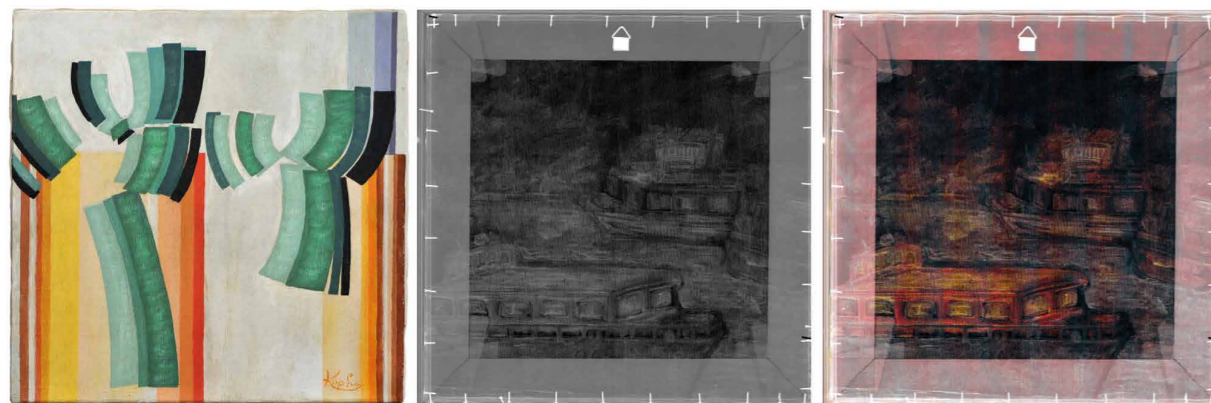
Analýza zkoumaného předmětu začíná vždy nedestruktivními metodami. Prvotní je vizuální prohlídka a dokumentace ve viditelném spektru, pokračuje se multispektrálním snímáním (od UV oblasti po infračervenou), rentgenovým průsvitem, detailní mikroskopickou prohlídkou pod optickým mikroskopem, analýzou mobilním Ramanovým spektrometrem a XRF. Rentgenové zobrazování je velmi efektivní a přináší řadu informací o zkoumaném předmětu, jeho vnitřní stavbě a struktuře. U malířských děl lze dobře identifikovat podmalbu/přemalbu a získat poznatky i k rukopisu autora. Klasické rentgenové zobrazování využívalo ploché filmy, dnes jsou používány polovodičové ploché detektory, které ale mají omezené rozměry (max. cca 0,25 m²). Problémy jsou s rozměrnými a 3D předměty. Pro univerzální nedestruktivní analýzu a průzkum prakticky libovolného předmětu bylo ve spolupráci KU a společnosti Radalytica vyvinuto multimodální robotické zařízení, které umožňuje snímání prakticky libovolného předmětu, velikost je omezena jen velikostí použitých průmyslových robotů (Obr. 1). Systém umožňuje kromě klasického rentgenového zobrazování i plnou 3D počítačovou tomografii, tomo-syntézu a další zobrazovací modalitty.

Nová generace rentgenových zobrazovacích detektorů poskytuje velmi vysokou kvalitu obrazu, při prostorovém rozlišení až na úrovni desítek mikrometrů ve 2D nebo i 3D obrazu. Jádrem systému je rentgenová zobrazovací platforma vybavená detektorem třetí generace pro detekci záření, optimalizovaným pro nízko- a středněenergetické rentgenové paprsky. Přímá konverze fotonů umožňuje diskriminaci energie, což zlepšuje kontrast a poměr signál/šum ve srovnání s konvenčními detektory. Systém měří téměř všechny běžné 2D a 3D trajektorie rentgenového zobrazování s přesně kalibrovanou a opakovatelnou geometrickou přesností a dosahuje prostorového rozlišení 50 μm, nebo lepší dle použitého zdroje a detektoru. Rozlišení cca 50 μm je dáno primárně opakovatelností nastavování pozice existujících robotických ramen. Vyššího rozlišení je možno docílit použitím mikro-fokusových rentgenových lamop s vyřazovacím spotem menším než 50 μm. V tomto případě může být sken prováděn bez pohybu rentgenové lampy, pouze pohybem detektoru. V takovém případě lze použít geometrické zvětšení a docílit rozlišení až na úrovni velikosti emisního spotu rentgenky.

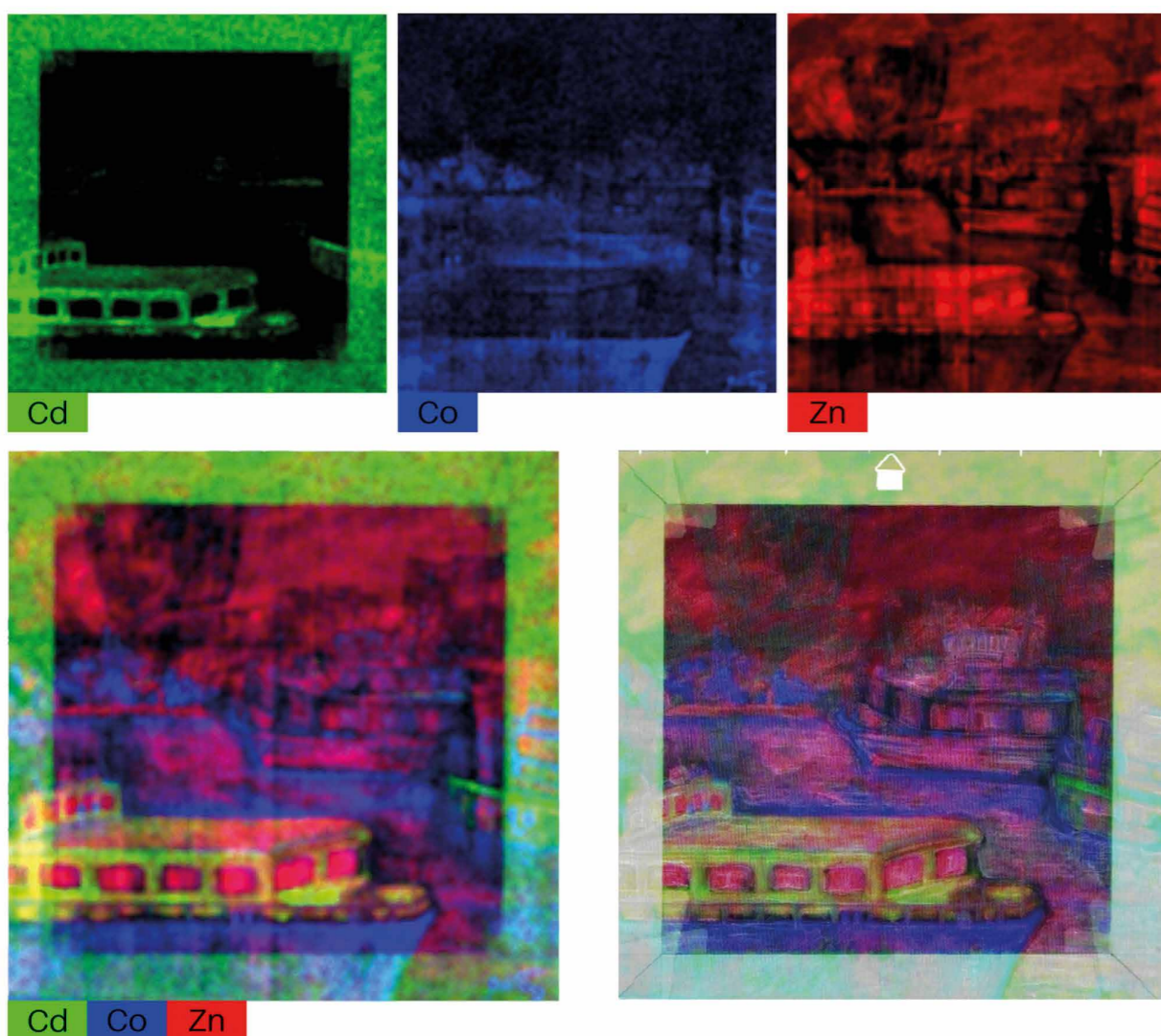


Obr. 1 Systém robotického multimodálního zobrazování je plně mobilní a lze ho dopravit na místo analýzy rozměrných objektů.

Systém využívá rentgenový zdroj, který kombinuje vysoko-napětovou rentgenovou trubici s mikrofokusem a integrovaným napájecím zdrojem v kompaktním modulu (napětí 20–100 kV, maximální výkon 15 W, wolframová anoda). Emisní spot může být nastaven mezi přibližně 5–10 μm v závislosti na výkonu. Stabilní provoz a reprodukovatelné parametry činí tento rentgenový zdroj vhodným nejen pro zobrazování s vysokým zvětšením, ale jako excitační zdroj pro XRF spektrometrii, včetně plošného mapování. XRF analýza se provádí pomocí kompaktního energiově dispersního spektrometru Amptek X-123 FAST SDD, založeného na křemíkovém driftovém detektoru (SDD). Detektor dosahuje energetického rozlišení přibližně 122–129 eV FWHM při 5,9 keV, což umožňuje spolehlivě oddělit překrývající se charakteristické spektrální linie jednotlivých prvků. Všechna měření jsou integrována do jednotného souřadnicového rámce, což umožňuje přímou korelaci dat z transmisního rentgenového zobrazování s prvkovou chemickou analýzou XRF a multispektrálním zobrazováním. Tato komplexní informace je obzvláště důležitá pro analýzu heterogenních materiálů. Pro mapování oblasti jsou jednotlivá spektra spojena se známými měřicími souřadnicemi a prvkové mapy ukazují relativní prostorové rozložení vybraných prvků. Mapy lze zobrazit samostatně nebo je překrýt s rentgenovými a multispektrálními projekcemi (Obr. 2 a 3). XRF mapování je omezeno hloubkou průniku jak primárního, tak sekundárního rentgenového záření. Efektivní hloubka vzorkování tedy závisí na složení a hustotě materiálu, a XRF by měla být považována především za techniku pro analýzu povrchů.

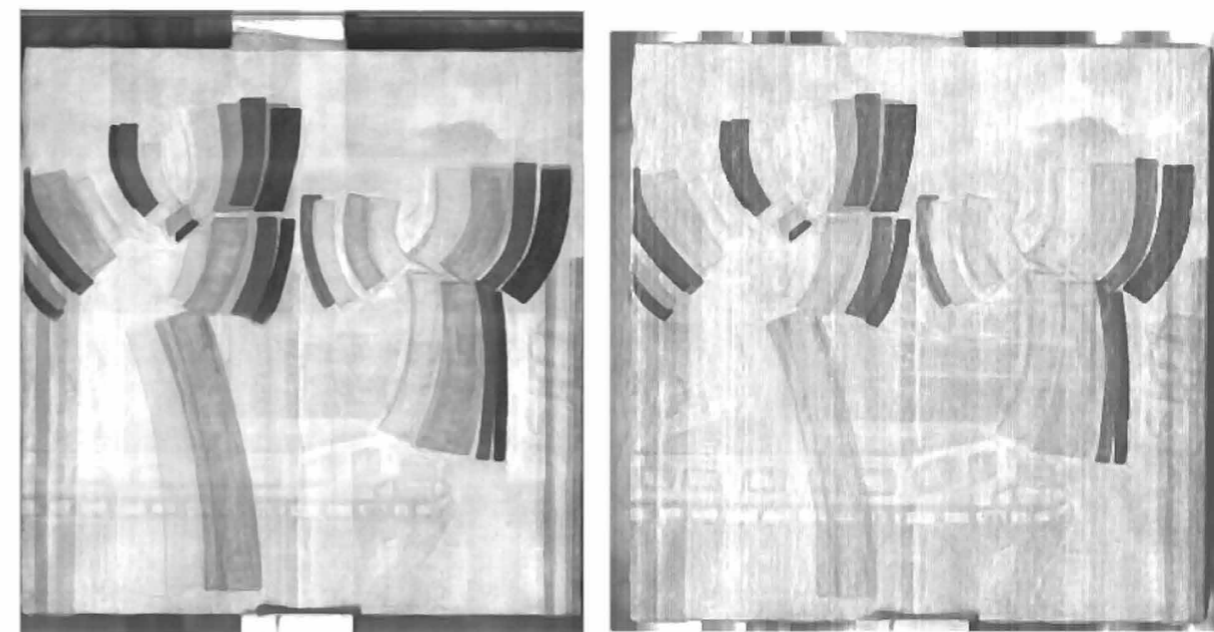


Obr. 2 Obraz signovaný Kupka (vlevo), rentgenový průsvit zjistil výraznou podmalbu (uprostřed), vpravo je zobrazení tzv. „barevného rentgenu“, kdy jednotlivým kanálům jsou přiřazeny nepravé barvy, výsledek je obvykle lépe viditelný.



Obr. 3 Výsledky XRF mapování obrazu signovaného Kupka (Obr. 2). Nahoře plošné mapy jednotlivých prvků Cd, Co, Zn. Dole vlevo je prvková mapa Cd, Co a Zn v jednom obrázku v nepravých barvách. Vpravo dole je výsledek XRF mapování překryt s rentgenovým průsvitem.

Multispektrální zobrazování je prováděno pomocí tří hyperspektrálních kamer pokrývajících široký spektrální rozsah od ultrafialového (UV) po blízký infračervený (NIR) 200–1900 nm (220–380, 400–1000 a 1100–1900 nm). Geometrie kamer je kalibrována vůči jednotnému souřadnicovému systému, což umožňuje přesnou prostorovou korelaci mezi hyperspektrálními kamerami, rentgenovým zobrazováním a XRF daty. Je možné přesné zobrazování jak plochých, tak zakřivených povrchů a 3D objektů, včetně reliéfů, soch apod. Osvětlení snímá-ného objektu zajišťují širokopásmové zdroje světla optimalizované pro viditelné, NIR a SWIR zobrazování. Pro UV osvětlení se používají fluorescenční trubice UVB (8 W) a UV-C NBB (15 W), které poskytují kontinuální spektra přes UV-A, UV-B a UV-C s malými liniiovými vrcho-ly, které jsou kompenzovány kalibrací tmavého a bílého pole, aby byla zajištěna reprodukovatelnost měření. Akvizice multispektrálních dat probíhá sekvenčně pomocí kamer s řádkovým snímáním (pushbroom), které umožňuje rychlejší akvizici dat než bodové mapování. Kamera je upevněna na jednom robotickém rameni kolmo na vzorek, osvětlovač na druhém rameni pod nastavitelným úhlem (obvykle ~45°). Úhel osvětlení je laděn tak, aby se zabránilo stínům a odrazům na lesklých nebo reliéfních površích. Obě ramena se pohybují současně, je zachováána konstantní vzdálenost a geometrie, aby bylo zajištěno homogenní osvětlení na zakřivených nebo nerovných površích. Data jsou reprezentována jako hyperspektrální kostky, kde každý pixel obsahuje spektrální data napříč desítkami až stovkami úzkých pásů. Spektra jsou kalibrována, pozadí je odečteno a data jsou předzpracována k odstranění šumu a korekci ne-regularity senzoru. Charakteristické spektrální komponenty (endmembers) jsou extrahovány a jejich prostorové zastoupení je projektováno na (zakřivené) povrchy stejně jako u XRF dat. To umožňuje analýzu povrchových a materiálových vlastností i na zakřivených nebo reliéfních površích, korelovaných s rentgenovými CT a XRF mapami. Multispektrální mapy mohou být zobrazeny samostatně nebo překryté s rentgenovými obrázky, což umožňuje korelaci povrchových optických vlastností s vnitřní strukturou (Obr. 4), výsledky lze použít pro studium vrstev, degradací nebo retuší apod.



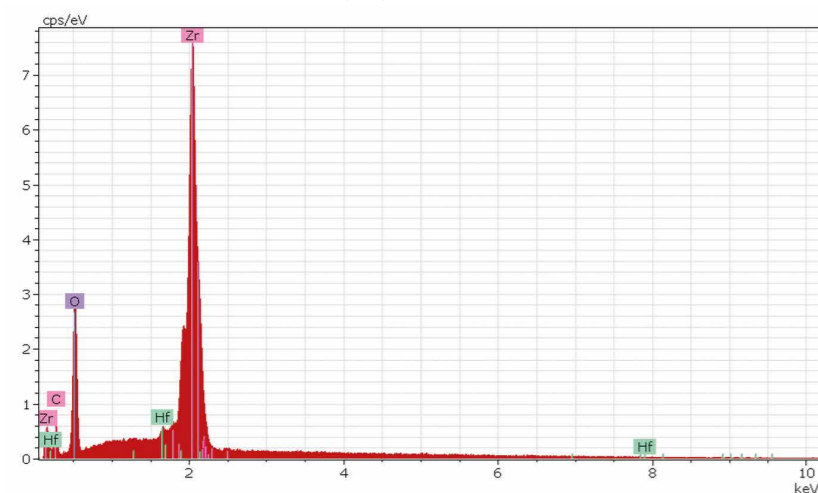
Obr. 4 Příklad multispektrálního snímání obrazu signovaného Kupka (Obr. 2), vlevo 950 nm, vpravo 1380 nm.

Lze ji barvit do libovolné barvy, je velmi levná a běžně se užívá k napodobování jak vysoce hodnotných drahých kamenů (diamant, smaragd, rubín, safír), tak i levných (topas, ametyst, citrín, apod.). Její identifikace je poměrně jednoduchá, postačí nedestruktivní chemická analýza (SEM/EDS, Raman, FTIR), Obr 7. Dalším materiálem, se kterým se lze běžně setkat je moissanit, jedná se o syntetický karbid křemíku (SiC), krystalizuje v hexagonální, nebo kubické soustavě, hustota je $3,218\text{--}3,22\text{ gcm}^{-3}$, tvrdost 9,5 (Mohsova stupnice), index lomu (hexagonální modifikace): $n_{\omega} = 2,654$ $n_{\epsilon} = 2,967$ (lepší než má diamant – 2,42), disperse je 0,104 (2,5 x vyšší než diamant). První syntéza proběhla v roce 1884, na trh s drahými kameny uveden v roce 1998. Díky jeho vlastnostem se jedná o velmi efektní kámen a běžně se používá k napodobování diamantů. Identifikace je opět poměrně jednoduchá, postačí nedestruktivní chemická analýza (SEM/EDS, Raman, FTIR).

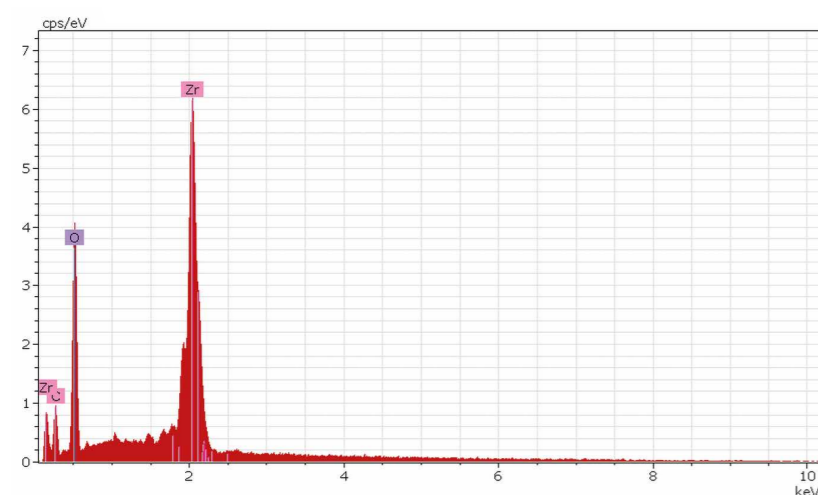


Obr. 7a Analýza prstenu ze žlutého kovu s kameny, deklarovan a prodán jako prsten s citrínem a diamanty. Analýzy prokázaly, že citrín je žlutá kubická zirkonie (ZrO_2), stejně jako diamanty.

Obr. 7b Energiově disperzní spektra (EDS) žlutého centrálního kamene.



Obr. 7c Energiově disperzní spektra (EDS) drobných bezbarvých kamenů.



Na světový trh se aktuálně dostává velké množství syntetických diamantů, které jsou vyráběny vysokotlakou, vysokoteplotní metodou (HPHT), v Číně např. pracují specializované továrny, které produkují jen tento typ diamantů. Druhým typem jsou diamanty vyráběné procesem chemické depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition – CVD). Oba tyto procesy jsou známy dlouho a používaly se zejména pro technické diamanty, nebo průmyslové diamantové povlaky (CVD). V poslední době se ale technologie významně zlepšily a lze produkovat velké množství vysoce kvalitních brousitelných diamantů. Jejich cena může být velmi nízká a odlišením od přírodních diamantů je poměrně problematické a vyžaduje speciální znalosti a přístrojové vybavení. Činí se pokusy o využití jednodušších optických metod, ale výsledky zatím nebyly dostatečně validovány, aby byly zcela průkazné a nezpochybnitelné.

Závěr

Vše, co se vyrábí a prodává, se i napodobuje, a to již od starověku. V současné době je trh doslova zavalen padělků. Od oděvů a kabelek až po náhradní díly automobilů a letadel. Samostatnou kapitolou je padělání léčiv. Odlišením primitivních padělků, např. i výtvarného umění, je poměrně jednoduché, ale opravdu kvalitní a sofistikované padělků vyžadují znalosti a přístrojové vybavení.

Literatura

- Boone J. M. – McCollough C. H. Computed tomography turns 50. *Physics Today* 1, 74 (9): 34–40, 2021.
- Borg L. F. – Jürgen F. – Jørgensen J. S. – Quinto E. T. *Analyzing Reconstruction Artifacts from Arbitrary Incomplete X-ray CT Data*, SIAM Journal on Imaging Sciences, vol. 11, no. 4, pp. 2786–2814, 2018.
- Carlin M. G. – Grimaldi N.: *From death to the Virgin birth: Multi-analytical investigation of a suspected 16th century painting*, Forensic Science International, Vol 10, pp. 1–10, 2024.
- Houck, M. – Smith, G. D. *The forensic mindset: art and crime*. *Forensic Sci Int Synerg.*, 3, 100143, 2021.
- Kotrlý, M. – Uher, J. – Boháčová, J. – Turková, I.: *Prototype Robotic System for Multimodal Forensics and Failure Analysis*. *Microscopy and Microanalysis*, 2023, 29 (Suppl 1), s. 94–95, ISSN: 1431-9276. 2023.
- Kotrlý M., Uher J., Jakubek J., Skála R., Boháčová J., Turková I., Starkbaumová K.: New robotic tools for multimodal non-destructive analysis and characterization of 2D and 3D objects. *J. Appl. Cryst.* 58, pp. 168–179, ISSN 1600-5767, eISSN 1600-5767, 2025.
- Kotrlý M., Uher J., Boháčová J., Jakubek J., Turková I., Čejka P.: New Capabilities for Comprehensive Multimodal Microanalysis in the Inspection and Characterisation of Materials and Components. *Microscopy and Microanalysis*, 31 (7), 2025, pp. 1952–1954, ISSN 1431-9276, 2025.
- Kotrlý M., Uher J., Boháčová J., Jakubek J., Turková I., Čejka P.: In situ capabilities of X-ray microscopy for inspection and materials analysis. *Proceedings MC 2025 Karlsruhe Microscopy conference*, pp. 653-655, first edition 8/2025, ISBN 978-3-948023-55-3, 2025.
- Kotrlý M., Uher J., Boháčová J., Jakubek J., Turková I., Čejka P.: Development of a robotic multimodal device for forensic analysis, unknown object analysis, anomaly detection, and material inspection. *Proceedings of SPIE 0277-786X*, Vol. 13478, Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XXVI, ISSN: 0277-786X, ISSN: 1996-756X (electronic), ISBN: 9781510687455, ISBN: 9781510687462 (electronic), pp. 1347804-1 – 1347804-9, 2025.
- Uher, J. – Boháčová, J. *RadalyX – Robotic X-ray scanner: applications in aerospace and material industry*, Book of abstracts 13th ICT 2024 Wels Austria, s. 1–7, 2024.