

金一, 安帅, 刘欣, 等. 基于 X 射线荧光光谱-X 射线衍射技术的泥土物证分析与区域分类鉴别研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 744–754. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403140047](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403140047).

JIN Yi, AN Shuai, LIU Xin, et al. Material Evidence Analysis and Regional Classification and Identification of Soil Based on X-ray Fluorescence Spectrometry and X-ray Diffraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 744–754. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403140047](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403140047).

基于 X 射线荧光光谱-X 射线衍射技术的泥土物证分析与区域分类鉴别研究

金一^{1,2}, 安帅^{3,4*}, 刘欣^{3,4}, 宋丽华^{3,4}, 赵恩好^{3,4}, 马健生^{3,4}, 张志斌^{3,4}

- (1. 中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110035;
2. 辽宁省法庭科学重点实验室, 辽宁 沈阳 110035;
3. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034;
4. 自然资源部黑土地演化与生态效应重点实验室, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 在法庭科学鉴定领域, 土壤、岩石等地球化学相关材料是重要的物证来源。在实际案情分析中, 物证材料所提供的信息往往指向未知区域, 在没有明确犯罪现场位置的情况下, 预测物证的来源是一项极具挑战性的工作。针对地球化学物证信息的未知性, 通过建立包含矿物组成、元素含量、地理位置等理化性质和地理信息的数据集, 比对案发现场样本信息, 快速确定物证样本来源, 为案情调查提供有力的技术支持和证据支持。本文采集辽宁沈阳市城市内表层泥土样品 (0~10cm), 应用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 和 X 射线粉晶衍射法 (XRD) 对泥土物证样本中 15 种元素 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Cu 、 Zn 和 Pb 等) 和矿物成分进行测试分析; 借助 MapGIS 软件绘制元素含量分布图, 探讨研究区元素分布特点及影响因素, 利用主成分分析法 (PCA) 对三个研究区域泥土样本进行分类鉴别。结果表明: ①通过城市地质填图可以获得准确直观的元素含量分布图, 法庭工作者可以比对泥土样本的元素特征, 追溯物证来源。②沈阳市泥土物证样本主要由石英、长石、蒙脱石和伊利石组成 (88.0%~98.0%), XRD 条形热图便于法庭工作者进行大量数据比对分析。③基于主成分分析法对三个研究区域 15 种元素进行降维分析, 在 95% 的置信区间内实现显著的区域鉴别 (第 1 组 $F_1 < 0$, $F_2 < 0$; 第 2 组 $F_1 > 0$, $F_2 > 0$; 第三组 $F_1 > 0$, $F_2 < 0$)。④三个研究区域泥土样本中绿泥石、透闪石、高岭石、方解石和白云石存在显著差异, 进一步佐证 PCA 分析分类的准确性。XRF 与 XRD 的联合应用能够有效地区分城市内不同区域的泥土物证样本, 为泥土物证溯源调查提供指向性研究区域, 并为缩小调查范围提供重要线索。

关键词: 泥土物证; X 射线荧光光谱法; X 射线粉晶衍射法; 主成分分析

要点:

- (1) 法庭工作者可以比对物证样本元素含量分布特征和 XRD 衍射条形热图追溯物证来源, 为案件侦破提供线索。
- (2) 主成分分析法能显著性地区分三组泥土样本, 比对矿物成分, 进一步验证了区域分类的准确性。
- (3) XRF-XRD 技术联用能为法庭科学泥土物证溯源调查提供指向性研究区域, 缩小调查范围。

中图分类号: P575; O657.34

文献标识码: B

收稿日期: 2024-03-14; 修回日期: 2024-07-06; 接受日期: 2024-07-19

基金项目: 公安部科技强警基础工作专项 (2017GABJC09); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190520); 中国刑事警察学院公安学科基础理论研究创新计划项目 (2022XKGJ0111); 辽宁省教育厅基本科研重点公关项目 (LJKZZ20220004); 辽宁省法庭科学重点实验室开放课题 (FTKX2022KF03)

第一作者: 金一, 硕士, 副教授, 主要从事交通事故现场勘查与鉴定技术方面研究。E-mail: jinyi@cipuc.edu.cn。

通信作者: 安帅, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物学分析的研究工作。E-mail: Chemical1618@126.com。

在法庭科学鉴定领域,地球化学相关材料(例如土壤、岩石和沉积物)的分析发挥着至关重要的作用,它们常常作为关键物证出现^[1]。许多刑事案件常伴有泥土等地球化学材料的转移,对这些材料的性质进行深入研究,并将其与犯罪现场收集的材料进行对比,是确认嫌疑人是否曾在现场、明确事故责任以及还原案件过程的有效手段。1856年,国外研究者通过显微镜观察沙子的形态特征比对案发现场,是最早将地质学应用于法庭科学检验的研究^[2]。随后不断有相关案例报道泥土、沉积物等地球化学材料用于法庭科学检验和现场调查中^[3-8]。通过对这些材料的分析,不仅能够推断案发地点,还能缩小调查范围,为侦查工作提供明确的方向。然而,在实际案情分析中,物证材料所提供的信息往往指向未知位置,这使得在没有明确犯罪现场位置的情况下进行调查变得异常困难,预测物证的来源是一项极具挑战性的工作。

随着地质学检验检测技术的发展,Murray等^[9]在澳大利亚 Tasmania 建立了土壤颗粒、矿物成分、有机物和重金属污染物的法庭科学分析方法和数据库,协助警方侦破多起案件;Bong等^[10]在日本 Kofu 和 Chiba 地区利用同步辐射 X 射线粉晶衍射(SR-XRD)和高能 X 射线荧光光谱(HE-SR-XRF)建立了土壤和沉积物中重矿物和重元素的数据库。在中国有关法庭地质学也有报道,郭洪玲等^[11-12]、王黎^[13]和闵红等^[14]利用 XRF 法分析了中国北京、福州、呼和浩特、昆明和济南等多个城市泥土样品的微量元素,采用欧氏距离和 Hotelling T2 两种方法进行比较评价;吕铄麟等^[15]采用电感耦合等离子体质谱法分析吉林省白城、北京市通州、河南郑州、安徽阜阳和陕西西安土壤样本的 18 种元素,使用机器学习的方法对土壤样本进行区分,识别率达到 99%;侯赛文^[16]采用离子色谱和 XRF 法分析北京、杭州、南京、虞城、天水、高安等城市的土壤样本,完成了案件现场土壤物证的差异性检验。这些报道中,土壤物证均以城市间样本作为研究对象,受地理位置和环境的影响,不同城市间泥土类型差异性明显,研究区域分散,空间维度跨度大,难以形成较为集中的数据库集。在中国地质调查工作中,区域地球化学调查和土壤质量地球化学调查等基础地质调查工作起步较早且持续时间长,积累了大量关于土壤元素分布及特征的详尽数据^[17-18],从 1978 年“区域化探全国扫面计划”的实施,区域地球化学调查所取得的数据为基础地质、环境、生态以及农业科学均提供

了新的研究依据^[19]。例如杨泽等^[20]、张妍等^[21]、Wang 等^[22]和王磊等^[23]曾在黑龙江兴凯湖平原、河南荥阳、安徽亳州和广西南宁市西乡塘区分别开展 1:25 万、1:5 万和 1:1 万土壤质量地球化学调查评价,深入分析了 Se、Hg、Cd、As、Mo 和 Cr 等元素在兴凯湖、荥阳、亳州和西乡塘区土壤的分布特征,综合评价了研究区域的土地质量状况以及为矿区外围找矿提供数据支持。地质调查工作以特定区域作为研究对象,研究范围相对集中,通过多目标地球化学调查工作,可以形成特定区域详细的数据库集。而目前法庭科学工作者对土壤分布和特点的了解尚不全面,没有针对某个特定区域法庭科学地质数据库建设的相关报道。地质工作者建立的地球化学数据库也无法有效地转移到法庭科学领域,限制了法庭地质科学在案件侦破和庭审中的应用。针对地球化学物证信息的未知性,建立一套地球化学物证材料理化性质地理数据集显得尤为重要,包含不同地区、不同类型的土壤信息,如矿物组成、元素含量、地理位置等,通过比对案发现场采集的泥土样本与数据集中的信息,可以快速准确地确定泥土的来源,从而为案情调查提供有力的技术支持和证据支持。

本文缩小研究范围,以辽宁省沈阳市中心城区作为研究区域,依据区域划分、道路规划和工业分布,在沈阳市不同功能区采集泥土样本。通过 X 射线荧光光谱法(XRF)和 X 射线粉晶衍射法(XRD)对泥土中 15 种化学成分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 TFe_2O_3 、Ti、Mn、Ba、P、Zr、Cu、Zn、Pb)和矿物成分进行分析,建立了沈阳市泥土样本化学元素和矿物成分区域数据集,为相关案件调查提供重要的线索支持。

1 实验部分

1.1 研究区域地貌特征

沈阳市位于中国东北的辽河平原中部,地貌类型属于河流冲积平原,山地和丘陵主要分布在东北和东南部,而西南部则呈现开阔平展的地势。受科尔沁沙地影响,沈阳市北部的表层土壤以风沙土为主要成分;而东部则拥有丰富的水资源,具备褐土等原生性土体特征,同时伴有棕壤、草甸土、水稻土和风沙土等不同类型的土壤^[24]。西部和中南部地区广泛发育有草甸土、潮土、褐土、水稻土、暗棕壤和风沙土^[25]。2002—2023 年,沈阳市的土地利用类型发生了明显变化^[26]:城市中心范围向外扩建,规

模化城镇建设导致耕地和林草覆盖减少,而城乡、工矿和居民等建设用地逐年增加,使得整个区域土地利用情况日趋复杂,泥土物证的复杂化致使物证信息来源不明确,极大地阻碍了案件调查取证。因此,有必要建立地球化学物证材料理化性质地理数据集,充分掌握研究区域内泥土物证地球化学特征进而能指示物证来源,为案情调查提供数据和理论支持。

1.2 样本采集

经过实地调研,根据沈阳市城区划分、道路规划以及工矿和居民生活特点,泥土样本采样点选取易与车辆以及人员接触,且易发生转移的表层土,以及易发生交通事故的道路交汇口、城建改造区域、露天停车场、工业生产区和居民活动区等车辆和人员密集场所设置45个采样点。其中,在二环路内设有8个采样点(07#、10#、17#、18#、26#、29#、32#、44#),二环路和三环路之间设有10个采样点(02#、03#、05#、06#、08#、27#、33#、34#、37#、38#),三环路和四环路之间设有10个采样点(01#、04#、09#、20#、25#、28#、36#、39#、42#、43#),四环路外设有17个采样点(11#、12#、13#、14#、15#、16#、19#、21#、22#、23#、24#、30#、31#、35#、40#、41#、45#)。采用五点取样法,每点取0~10cm深的表层土样本约为200g。使用GPS对这些样点定位,如图1所示。

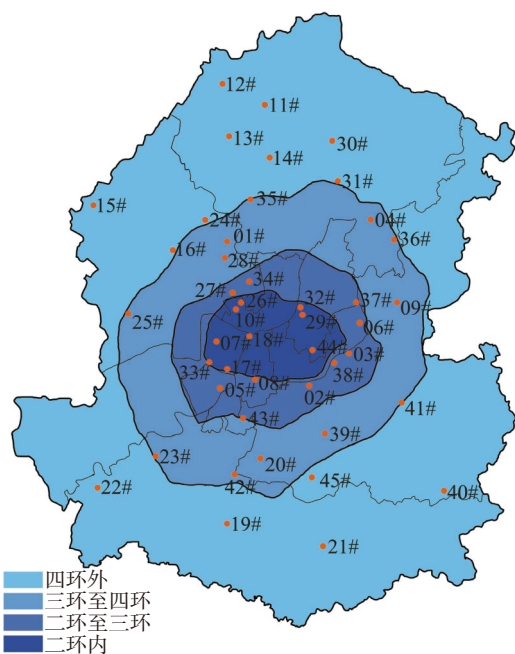


图1 沈阳市取样点分布图

Fig. 1 The distribution of the sampling points in Shenyang City.

1.3 仪器及工作条件

ZSX Primus IV波长色散型荧光光谱仪(日本理学公司),仪器工作条件为:工作管最大激发电压60kV,工作管最大电流150mA,功率4kW,采用铑靶X射线管,照射半径30mm,真空光路。

D8型X射线粉晶衍射仪(德国布鲁克公司),仪器工作条件为:X射线管选用铜靶,管压40kV,管流40mA,扫描范围 2θ 角为 $3^\circ \sim 65^\circ$ (全谱),检测器为闪烁计数器,发散狭缝和防散射狭缝为0.1mm,接收狭缝为0.1mm,步长为 $0.3^\circ/\text{步}$,扫描速度为0.1s/步。

BP-1型粉末压样机(丹东北苑仪器设备有限公司),XPM-100×4玛瑙球磨机(武汉探矿机械有限公司),恒温干燥箱。

1.4 样本处理与分析方法

样品处理:采集的泥土样本筛除岩石、动植物、腐植质等杂物后风干。样本风干后碾碎,过10目筛混匀,取30g样本在玛瑙罐中以400r/min转速研磨10min,研磨后的样本全部过200目筛,备用。

X射线荧光光谱分析:取5g过200目筛的泥土样本,经 105°C 烘干3h,用压片机在20MPa压力下维持60s,压制成直径为4.5cm、厚度约3mm的样本片,备用。依据《土壤和沉积物无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法》(HJ 780—2015),采用国家土壤标准物质GBW07404~GBW07406、GBW07423、GBW07425、GBW07427~GBW07430、GBW07446、GBW07447和水系沉积物标准物质GBW07301a、GBW07304a、GBW07309~GBW07311、GBW07317、GBW07318建立 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 TFe_2O_3 、Ti、Mn、Ba、P、Zr、Cu、Zn、Pb等15种元素成分标准曲线,各元素标准曲线相关系数均大于0.99,同时采用GBW07424、GBW07312验证分析方法的准确度,相对误差 $\Delta\log C$ (含量大于1%)均小于0.047和 $\Delta\log C$ (含量小于1%)均小于0.092,满足方法中 $\Delta\log C \leq 0.07$ 和 $\Delta\log C \leq 0.10$ 的要求。

X射线粉晶衍射分析:取2g过200目筛的泥土样本均匀装入样本框,用玻璃片压紧、压平制成样片进行检测。分析谱线采用EVA软件处理,经背景扣除和寻峰处理后进行定性和半定量分析。由于XRD衍射峰强度与标准矿物质的衍射 K 值存在一定关系,通过Rietveld全谱拟合半定量矿物分析技术^[27-29],采用最小二乘法^[30]计算分析谱图所有峰数据点强度值,再将XRD图谱的峰强度与图谱库寻找的对应矿物峰强拟合即可得到矿物组分质量分数,分析结果用矿物X射线粉晶衍射图谱手册进行鉴定分析^[31]。

2 结果与讨论

2.1 X射线荧光光谱分析泥土样本元素特征

化学元素分析结果能够系统地展示沈阳市地表泥土样本元素的分布特征。本实验采用XRF法对泥土样本进行分析。使用MapGIS 6.7绘制沈阳市元素分布图,如图2所示。分析结果显示,主城区三环内 SiO_2 、 Na_2O 、Ba、Cu、Pb、Zn和 TFe_2O_3 等元素含量明显高于其他区域,主要受原沈阳老工业区地段的工业生产以及旧居民区的生活排放影响,其中Cu、Pb、Zn和 TFe_2O_3 集中分布在铁西区 and 于洪区原冶炼厂等重工业区域; Al_2O_3 、Mn、Ti和Zr等元素具有相似的分布特征,主要分布在三环外和三环内的于洪区,向外四环方向含量呈升高的趋势;CaO和MgO的空间分布整体上与 SiO_2 、 Al_2O_3 等元素相反,集中分布在沈阳市西北地区;K₂O呈现两极化的分布趋势,主要集中在沈阳主城区北部和南部地区;P元素在沈阳市城区含量分布没有明显差异,高含量区主要集中在沈阳东部山地丘陵地区,不同元素在空间分布上具有一定的相似性,但差异性同样显著。泥土样本中Mn、Cu、Pb、Zn等重金属元素含量分布

与石旭飞等^[32]报道中关于重金属元素的分布特点相似。基于泥土样本中各种元素的含量及其分布特征,建立泥土样本化学元素区域数据集,可以将沈阳市城区内不同区域的泥土样本进行分类和区分,建立相应的区域分类方法。在泥土物证分析中,可以通过测定泥土中 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、K₂O、Na₂O、MgO、 TFe_2O_3 、Ti、Mn、Ba、P、Zr、Cu、Zn、Pb含量,对比分布特征,可以初步判定泥土的来源和性质。法庭科学工作者可以通过比对泥土样本的元素特征,追溯物证来源,为案件侦破提供线索。

2.2 泥土样本数据统计分析

通过XRF分析泥土样本中的元素含量,并结合地质填图,可以获得准确直观的元素含量分布图。在实际案情分析中,逐一进行比较分析是不可行的,因此需要对数据进行统计处理。数据的准确处理可以挖掘泥土物证潜藏信息,提升物证价值。本文采用主成分分析法(Principal component analysis, PCA)^[33-34]对泥土样本进行元素指纹信息降维分析,通过数据简化更加直观地展示不同区域泥土样本之间的差异,为泥土物证溯源提供判断依据。

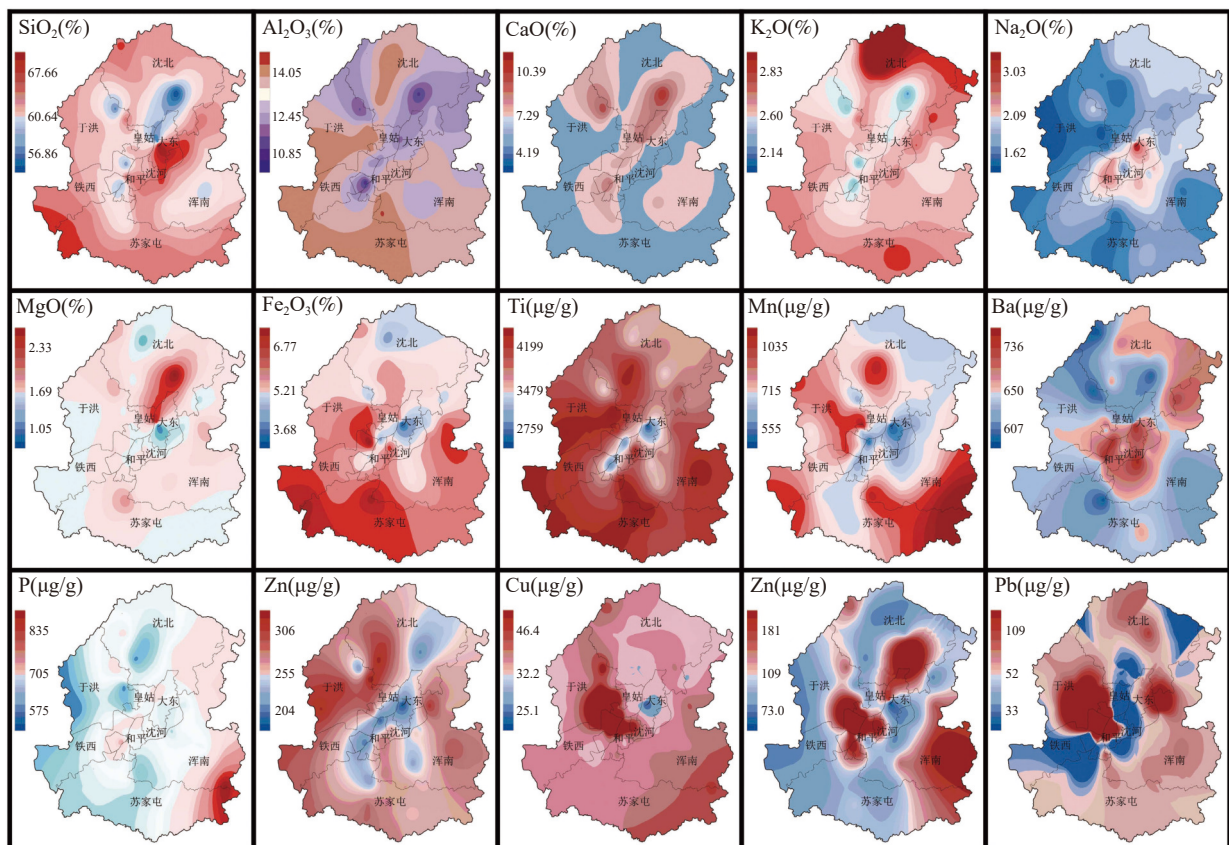


图2 沈阳市地表泥土样本15个元素含量分布图

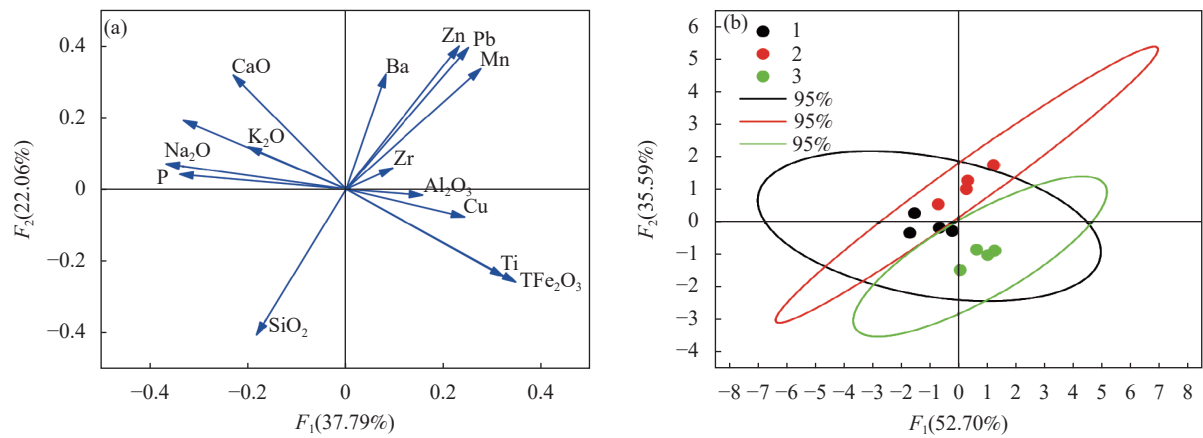
Fig. 2 Distribution maps of 15 elements in topsoil samples from Shenyang City.

2.2.1 主成分降维分析

主成分分析前提是参与分析的各种变量具有相关性^[35],利用 Origin 2021 软件中主成分分析法,对地理位置接近、区域相同的三个研究区域样本进行数据分析(第 1 组:皇姑区 10#、26#和于洪区 27#、34#;第 2 组:沈北新区 11#、12#、13#、30#;第 3 组:苏家屯区 19#、21#、22#、23#),得到主成分元素影响矢量图。如图 3a 所示,TFe₂O₃ 与 Ti、Zn 与 Pb、MgO 与 K₂O 和 Na₂O 与 P 之间指向相同或接近,具有很强的相关关系,说明这些元素之间存在信息上的重叠。因此,可以对这三组数据进行主成分分析,

提取能代表总体数据信息的少数几个主成分^[11]。

通过对这几组数据进行主成分分析,总共提取到三个主成分,主成分载荷及系数见表 1。可知第一主成分(F_1)的线性组合中 Si 的系数达到 0.9 以上,第二主成分(F_2)中 Al、Ca、Mg、Fe 的系数均大于 0.1,可以近似看成 4 个元素的综合变量,剩余的 K、Na、Ti、Mn、Ba、P、Zr、Cu、Zn、Pb 在第三主成分(F_3)上的载荷较为分散。将载荷因子分别除以每一列对应的特征根的平方根,即可得到每个主成分的系数。 F_1 、 F_2 、 F_3 三个主成分表达式如下公式所示。



(a) 主成分元素影响矢量图; (b) 主成分分布图。

图3 主成分分析图

Fig. 3 Plots of principal component analysis.

表 1 主成分分析元素载荷系数

Table 1 Element loading coefficient of principal component analysis.

元素	第一主成分 (F_1)		第二主成分 (F_2)		第三主成分 (F_3)	
	载荷	系数	载荷	系数	载荷	系数
SiO ₂	0.969	0.500	-0.025	-0.015	0.098	0.091
Al ₂ O ₃	-0.219	-0.113	-0.486	-0.292	-0.523	-0.488
CaO	-0.105	-0.054	0.824	0.495	0.287	0.268
K ₂ O	-0.010	-0.005	0.003	0.002	-0.437	-0.408
Na ₂ O	0.050	0.026	0.086	0.052	-0.131	-0.123
MgO	0.014	0.007	0.114	0.068	0.168	0.157
TFe ₂ O ₃	0.007	0.003	-0.252	-0.152	-0.028	-0.026
Ti	0.0003	0.0002	-0.017	-0.010	0.143	0.133
Mn	-0.004	-0.002	0.0007	0.0004	0.194	0.181
Ba	-0.001	-0.0006	-0.0006	-0.0004	-0.401	-0.375
P	0.001	0.0008	0.004	0.002	0.248	0.231
Zr	-0.0002	-0.0001	-0.0002	-0.00009	0.014	0.013
Cu	0.000	0.000	-0.00001	0.000	0.291	0.272
Zn	-0.0006	-0.0003	0.0002	0.0001	0.179	0.167
Pb	-0.001	-0.0006	-0.00008	-0.00005	-0.001	-0.001

$$F_1=0.500\times w(\text{SiO}_2)-0.113\times w(\text{Al}_2\text{O}_3)-0.054\times w(\text{CaO})-0.005\times w(\text{K}_2\text{O})+0.026\times w(\text{Na}_2\text{O})+0.007\times w(\text{MgO})+0.003\times w(\text{TFe}_2\text{O}_3)+0.0002\times w(\text{Ti})-0.002\times w(\text{Mn})-0.0006\times w(\text{Ba})+0.0008\times w(\text{P})-0.00001\times w(\text{Zr})+0.000\times w(\text{Cu})-0.0003\times w(\text{Zn})-0.0006\times w(\text{Pb})$$

$$F_2=-0.015\times w(\text{SiO}_2)-0.292\times w(\text{Al}_2\text{O}_3)+0.495\times w(\text{CaO})+0.002\times w(\text{K}_2\text{O})+0.052\times w(\text{Na}_2\text{O})+0.068\times w(\text{MgO})-0.152\times w(\text{TFe}_2\text{O}_3)-0.010\times w(\text{Ti})+0.0004\times w(\text{Mn})-0.0004\times w(\text{Ba})+0.002\times w(\text{P})-0.00009\times w(\text{Zr})-0.000\times w(\text{Cu})+0.0001\times w(\text{Zn})-0.00005\times w(\text{Pb})$$

$$F_3=0.091\times w(\text{SiO}_2)-0.488\times w(\text{Al}_2\text{O}_3)+0.268\times w(\text{CaO})-0.408\times w(\text{K}_2\text{O})-0.123\times w(\text{Na}_2\text{O})+0.157\times w(\text{MgO})-0.026\times w(\text{TFe}_2\text{O}_3)+0.133\times w(\text{Ti})+0.181\times w(\text{Mn})-0.375\times w(\text{Ba})+0.231w(\text{P})+0.013\times w(\text{Zr})+0.272\times w(\text{Cu})+0.167\times w(\text{Zn})-0.001\times w(\text{Pb})$$

式中: w 为分析元素的相对百分含量。

2.2.2 区域鉴别分析

表 2 为特征元素主成分的累计贡献率。可知, 在尽可能地保留多的数据信息情况下, 提取特征值大于 1 的主成分 (F_1 、 F_2), 这两个主成分对原始数据的解释率已达到 88.29%, 用这两个主成分就可以基本反映全部指标的信息, 大大简化了数据量。按照上述表达式, 计算每个样本的主成分分值, 利用 F_1 和 F_2 制作主成分分布图, 如图 3b 所示。在 95% 的置信区间内, 第 1 组 $F_1<0$ 、 $F_2<0$, 第 2 组 $F_1>0$ 、 $F_2>0$, 第三组 $F_1>0$ 、 $F_2<0$, 从不同区域提取采样位置接近的泥土按照主成分分析显著的聚成一类, 在空间分布上实现了明显的划分。由于第 1、2 组分布区域接近, 存在 $F_1<0$ 、 $F_2>0$ 的相同分布范围, 并不能完全区分泥土样本。因此, 基于主成分分析法对沈阳市泥土样本进行分类的方法, 能显著性地区分泥土样本取样范围, 为泥土物证溯源调查取证提供指向性研究区域, 缩小调查范围。

2.3 X 射线粉晶衍射仪分析泥土样本矿物特征

为进一步探明沈阳市城区泥土样本的分类, 本文对 45 个泥土样本 X 射线粉晶衍射矿物成分分

析结果制作泥土样本矿物指纹数据集。图 4 为 XRD 原始数据经 Origin 热力分析转换后形成的条形热图, 以条形热图的形式展现数据集, 可以方便对大量泥土物证样本的衍射数据进行比较。在处理大量数据时法庭工作者可以比对泥土样本的条形热图, 为泥土物证样本溯源、案件侦破提供线索支持。

对 2.2.1 节中选择的三组泥土样本进行矿物成

表 2 主成分分析累积贡献率

Table 2 Cumulative contribution rate of principal component analysis.

主成分	特征值	贡献率 (%)	累计贡献率 (%)
F_1	2.603	52.70	52.70
F_2	1.758	35.59	88.29
F_3	0.428	8.66	96.95
F_4	0.117	2.38	99.33
F_5	0.022	0.45	99.78
F_6	0.008	0.16	99.94
F_7	0.003	0.06	100.0
F_8	0.000	0.00	100.0
F_9	0.000	0.00	100.0
F_{10}	0.000	0.00	100.0
F_{11}	0.000	0.00	100.0

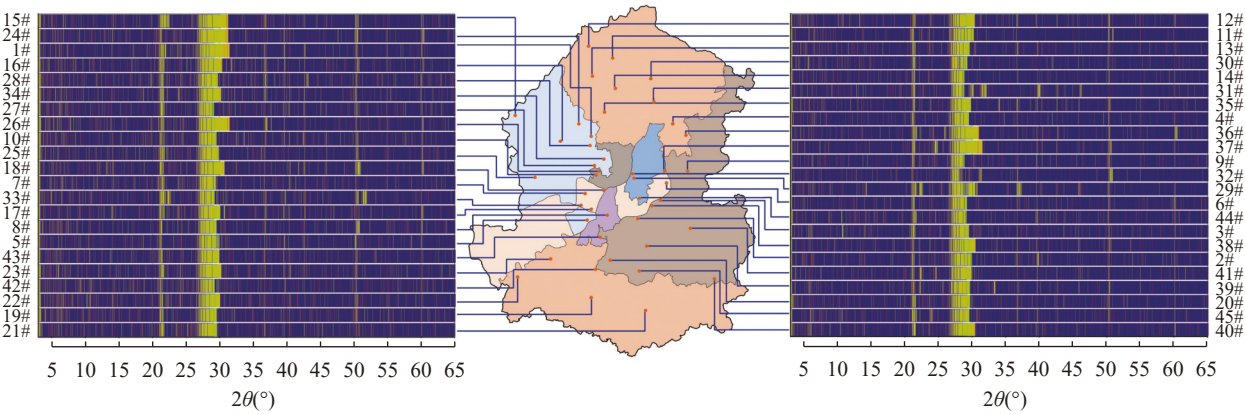


图4 沈阳城区泥土样本 X 射线衍射矿物指纹数据集

Fig. 4 The fingerprint dataset by XRD of mineral composition of soil samples in Shenyang City.

分半定量分析, 分析结果见表 3。结果显示, 泥土中主要矿物为石英、长石、蒙脱石和伊利石, 其总和占比达到 88.0% ~ 98.0%。第 1 组泥土样本中均含有绿泥石, 少量透闪石、高岭石和方解石; 第 2 组泥土样本中广泛含有透闪石、高岭石、方解石和白云石, 仅少量含有绿泥石, 与第 1 组样本的矿物组成区分度

很高; 第 3 组泥土样本的矿物组成与第 1 组类似, 矿物种类重叠度高, 但在主成分分析上存在显著性差异, 可将两组进行区别分类。比较三组泥土样本的矿物组成, 有区别也有相似之处, 佐证了主成分分析分类的准确性, 进一步对沈阳市泥土样本进行鉴别分类, 为泥土物证溯源提供了鉴别依据。

表 3 三组样本的矿物组分半定量分析结果

Table 3 The semi-quantitative analysis results of mineral components of three groups of samples.

样本分组	样本编号	石英 (%)	长石 (%)	蒙脱石 (%)	伊利石 (%)	绿泥石 (%)	透闪石 (%)	高岭石 (%)	方解石 (%)	白云石 (%)
第 1 组	10	35.4	52.3	6.4	2.2	2.3	—	1.5	—	—
	26	53.3	27.5	4.0	9.2	2.4	3.5	—	—	—
	27	47.0	40.8	6.4	3.8	2.0	—	—	—	—
	34	51.8	28.1	6.7	6.5	3.1	2.1	—	1.6	—
第 2 组	11	19.1	74.8	2.8	1.3	—	—	0.9	0.5	0.6
	12	41.3	35.8	3.6	9.9	—	4.5	2.0	1.3	1.8
	13	38.6	37.0	4.6	7.8	—	6.6	3.0	2.4	—
	30	41.9	31.5	6.4	9.1	3.2	4.8	—	1.3	1.8
第 3 组	19	37.6	37.2	6.7	8.4	1.9	5.4	2.9	—	—
	21	34.8	41.5	4.5	9.6	4.0	4.7	—	1.0	—
	22	47.4	34.2	3.8	2.5	—	7.7	4.4	—	—
	23	40.1	39.6	3.9	9.1	2.4	2.9	2.0	—	—

注: “—”表示该矿物未鉴定出。

3 结论

采用 X 射线荧光光谱和 X 射线粉晶衍射无损检测方法, 研究了沈阳市中心城区泥土样本的化学成分和矿物成分特征, 保证了物证样本的完整性。在此基础上, 构建了沈阳市泥土样本 15 种元素 (SiO₂、Al₂O₃、CaO、K₂O、Na₂O、MgO、TF₂O₃、Ti、Mn、Ba、P、Zr、Cu、Zn、Pb) 含量分布图以及矿物成分指纹数据集, 法庭科学工作者比对元素含量分布和矿物成分条形图能实现快速的泥土物证样本溯源。通过主成分分析法, 对不同区域的泥土样本化学元素指纹信息进行了分类分析, 表明依据泥土样本的化学成分特点, 能够显著地将三个研究区域进行分类鉴别。同时利用矿物组成特点, 进一步验证了泥土样本的区域分类结果的准确性。通过对沈阳市泥

土物证样本的分析和区域分类鉴别研究, 在城区内小研究区域范围内, 采用 XRD 和 XRF 分析技术可以更加准确地判断泥土物证的来源和属性, 能够为泥土物证溯源调查取证提供指向性的研究区域, 从而有效地缩小调查范围, 为案件侦破提供重要的线索支撑。

本研究运用地质填图等技术手段, 为建立城市泥土样本数据库提供了技术参考, 促进了地质学与法庭科学等多个学科的交叉融合。由于泥土物证成分和理化性质复杂, 以及检测方法众多, 其溯源一直是法庭科学领域物证检验的难点^[36], 今后需要进一步开展实验研究, 扩大实验选区, 增加样本采样点, 不断完善和更新数据集, 以提高泥土物证在犯罪侦查中的准确性和效率。

Material Evidence Analysis and Regional Classification and Identification of Soil Based on X-ray Fluorescence Spectrometry and X-ray Diffraction

JIN Yi^{1,2}, AN Shuai^{3,4*}, LIU Xin^{3,4}, SONG Lihua^{3,4}, ZHAO Enhao^{3,4}, MA Jiansheng^{3,4}, ZHANG Zhibin^{3,4}

(1. College of Forensic Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, China;

2. Key Laboratory of Forensic Science, Liaoning Province, Shenyang 110035, China;

3. Shenyang Center of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110034, China;

4. Key Laboratory of Black Land Evolution and Ecological Effects, Ministry of Natural Resources, Shenyang 110034, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Court workers can trace the source of material evidence by comparing the distribution characteristics of element content in material evidence samples with the thermal map of XRD diffraction bars, which provides clues for case detection.
- (2) Principal component analysis can significantly distinguish three groups of soil samples and compare mineral components, further verifying the accuracy of regional classification.
- (3) The combination of XRF-XRD technology can provide a directional study area and narrow the scope of a courtroom scientific soil evidence traceability investigation.

ABSTRACT: In the field of forensic science identification, geochemical-related materials such as soils and rocks were important sources of material evidence. In actual case analysis, the information provided by material evidence often pointed to unknown areas. Predicting the source of material evidence was an extremely challenging task when the location of the crime scene was not clear. To address the uncertainty of geochemical material evidence information, a dataset including physicochemical properties and geographic information such as mineral composition, element content, and geographical location was established. By comparing the sample information from the crime scene, the source of the material evidence samples could be quickly determined, providing strong technical and evidentiary support for case investigation. Surface soil samples (0–10cm) were collected from urban areas in Shenyang City, Liaoning Province, and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray powder diffraction (XRD) were applied to test and analyze 15 elements (SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O, MgO, TFe₂O₃, Ti, Mn, Ba, P, Zr, Cu, Zn and Pb) and mineral components in the soil material evidence samples. With the help of MapGIS software, element content distribution maps were drawn to explore the characteristics and influencing factors of element distribution in the study area. Principal component analysis (PCA) was used to classify and identify soil samples from three study areas. The results indicated that: (1) through urban geological mapping, accurate and intuitive element content distribution maps can be obtained, allowing court workers to compare the elemental characteristics of soil samples and trace the source of material evidence. (2) The soil material evidence samples from Shenyang were mainly composed of quartz, feldspar, montmorillonite, and illite (88.0%–98.0%). The XRD diffraction bar thermal map facilitated court workers to conduct comparative analysis of large amounts of data. (3) Based on PCA, a dimensionality reduction analysis of 15 elements from three study areas was conducted, and significant regional discrimination of soil samples from the three study areas was achieved within a 95% confidence interval (Group 1: $F_1 < 0$, $F_2 < 0$; Group 2: $F_1 > 0$, $F_2 > 0$; Group 3: $F_1 > 0$, $F_2 < 0$). (4) There were significant differences in

chlorite, tremolite, kaolinite, calcite, and dolomite among soil samples from the three study areas, further supporting the accuracy of PCA classification. In summary, the combined application of XRF and XRD technology could be used to effectively distinguish soil material evidence samples from different areas within the city, providing directed research areas for soil material evidence traceability investigation and important clues to narrow down the investigation scope.

KEY WORDS: soil material evidence sample; X-ray fluorescence spectrometry; X-ray powder diffraction; principal component analysis

参考文献

- [1] Xu X, Du C, Ma F, et al. Forensic soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Fourier transform infrared total attenuated reflectance spectroscopy (FTIR-ATR): Principles and case studies[J]. *Forensic Science International*, 2020, 310(5): 110222.
- [2] Scientific American. Science and art: Curious use of the micro-scope[J]. *Scientific American*, 1856, 11(30): 240–240.
- [3] Norazwani B A, Loong C L, Ab A L. Evaluation of row-wise manipulations for the forensic differentiation of Malaysian soils based on ultra-performance liquid chromatographic profiles[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 77(3): 347–360.
- [4] Omel'yanyuk G G, Kopelchuk N V. Expert forensic environmental and soil investigation in the administration of justice[J]. *Moscow University Soil Science Bulletin*, 2023, 78(6): 140–148.
- [5] Foster N R, Martin B, Hoogewerff J, et al. The utility of dust for forensic intelligence: Exploring collection methods and detection limits for environmental DNA, elemental and mineralogical analyses of dust samples[J]. *Forensic Science International*, 2023, 344(3): 111599.
- [6] Kikkawa H S, Naganuma K, Kumisaka K, et al. Semi-automated scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectrometry forensic analysis of soil samples[J]. *Forensic Science International*, 2019, 305: 109947.
- [7] Lorna A D. Soil science in the criminal justice system[J]. *Encyclopedia of Soils in the Environment (Second Edition)*, 2023, 3: 521–531.
- [8] Testoni S A, Prandel L V, Melo V F, et al. Conjunctive use of synchrotron X-ray diffraction and Rietveld refinement in Fe-oxide clays for forensic applications[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2022, 67(5): 2020–2031.
- [9] Murray K, Fitzpatrick R, Doyle R. Development of soil forensic methods and databases from targeted locations in Tasmania to assist Police[C]. 2012.
- [10] Bong W S, Nakai I, Furuya S, et al. Development of heavy mineral and heavy element database of soil sediments in Japan using synchrotron radiation X-ray powder diffraction and high-energy (116keV) X-ray fluorescence analysis[J]. *Forensic Science International*, 2012, 220(1–3): 33–49.
- [11] 郭洪玲, 王萍, 朱军, 等. 泥土物证 XRF 元素定量检验数据比对评价方法比较[J]. *刑事技术*, 2020, 45(6): 568–574.
- Guo H L, Wang P, Zhu J, et al. Comparison of two statistical methods for evaluating XRF-based elemental quantitative data of soils[J]. *Forensic Science and Technology*, 2020, 45(6): 568–574.
- [12] 郭洪玲, 王萍, 朱军, 等. 法庭地质学与泥土物证检验[J]. *刑事技术*, 2019, 44(1): 53–59.
- Guo H L, Wang P, Zhu J, et al. Forensic geology and soil examination[J]. *Forensic Science and Technology*, 2019, 44(1): 53–59.
- [13] 王黎. 法庭科学泥土物证检验及数据统计方法研究[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2020: 16–34.
- Wang L. The examination of soil evidences and research on data statistical methods in forensic science[D]. Beijing: People's Public Security University of China, 2020: 16–34.
- [14] 闵红, 刘倩, 张金阳, 等. X 射线荧光光谱-X 射线粉晶衍射-偏光显微镜分析 12 种产地铜精矿矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 74–84.
- Min H, Liu Q, Zhang J Y, et al. Study on the mineralogical characteristics of 12 copper concentrates by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray powder diffraction and polarization microscope[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 74–84.
- [15] 吕铷麟, 贾镇, 何洪源, 等. 基于 ICP-MS 和机器学习的土壤物证溯源研究[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(9): 1776–1784.
- Lyu R L, Jia Z, He H Y, et al. Research on soil material evidence traceability based on ICP-MS and machine

- learning[J]. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(9): 1776–1784.
- [16] 侯赛文. 基于离子色谱对典型土壤物证分析及溯源研究[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2023: 10–11.
Hou S W. Analysis and traceability of typical soil evidence based on ion chromatography[D]. Beijing: People's Public Security University of China, 2023: 10–11.
- [17] 李廷栋, 刘勇, 丁孝忠, 等. 中国区域地质研究的十大进展[J]. *地质学报*, 2022, 96(5): 1544–1581.
Li T D, Liu Y, Ding X Z, et al. Ten advances in regional geological research of China in recent years[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(5): 1544–1581.
- [18] Li Q H, Li C F, Liu L J, et al. Geochemical characteristics of heavy metals of bedrock, soil, and tea in a metamorphic rock area of Guizhou Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(3): 7402–7414.
- [19] 谢学锦, 任天祥, 奚小环, 等. 中国区域化探全国扫面计划卅年[J]. *地球学报*, 2009, 30(6): 700–716.
Xie X J, Ren T X, Xi X H, et al. The implementation of the regional geochemistry-national reconnaissance program (RGNR) in China in the past thirty years[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2009, 30(6): 700–716.
- [20] 杨泽, 刘国栋, 戴慧敏, 等. 黑龙江兴凯湖平原土壤硒地球化学特征及富硒土地开发潜力[J]. *地质通报*, 2021, 40(10): 1773–1782.
Yang Z, Liu G D, Dai H M, et al. Selenium geochemistry of soil and development potential of Se-rich soil in Xingkai Lake Plain[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(10): 1773–1782.
- [21] 张妍, 赵新雷, 冯雪珍, 等. 河南荥阳市耕地土壤重金属分布特征及来源解析[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 330–343.
Zhang Y, Zhao X L, Feng X Z, et al. Distribution characteristics, ecological risks, and source identification of heavy metals in cultivated land in Xingyang City[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 330–343.
- [22] Wang L L, Xu J Z, Wang Y, Cheng P, et al. Hg distribution and risk assessment in soil-Bozhou peony system[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2024, 83(6): 1.1–1.9.
- [23] 王磊, 卓小雄, 吴天生, 等. 基于1:25万和1:5万土地质量地球化学调查评价的土壤元素累积趋势预测——以广西南宁市西乡塘区为例[J]. *物探与化探*, 2023, 47(1): 1–13.
Wang L, Zhuo X X, Wu T S, et al. Prediction of the soil element accumulation trends based on 1:250000 and 1:50000 geochemical surveys and assessments of land quality: A case study of Xixiangtang District, Nanning City, Guangxi Zhuang Autonomous Region[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2023, 47(1): 1–13.
- [24] 李炆颖. 沈阳经济区土地利用要素性冲突作用机理及其缓解路径研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2022: 12–14.
Li W Y. The action mechanisms and mitigation pathways of land use elemental conflicts in Shenyang Economic Zone[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2022: 12–14.
- [25] 郑泓. 基于生态安全格局构建的国土空间生态修复策略研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2022: 9–11.
Zheng H. Research on territorial space ecological restoration strategies based on the construction of ecological security pattern—A case study of Shenyang modern metropolitan[D]. Shenyang: Shenyang University, 2022: 9–11.
- [26] 李佳宁. 沈阳市主城区土地利用分类的变化对生态环境质量的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2023: 12–14.
Li J N. Study on the impact of land use classification change on eco-environmental quality in the main urban area of Shenyang[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2023: 12–14.
- [27] Liu X, Zhang P J, Liu H, et al. Quantitative phase analysis method of palygorskite based on XRD orientational sample analysis and Rietveld full spectrum fitting[J]. *Applied Clay Science*, 2024, 248: 107222.1–107222.10.
- [28] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 217–220.
Liu E H, Liu P A. Principle and application of X-ray diffraction analysis[M]. Beijing: Press of Chemical Engineering, 2003: 217–220.
- [29] 周君龙, 陈宜浩, 李全忠, 等. X射线衍射 Rietveld 全谱拟合法定量检测滑石混合矿物中滑石含量[J]. *冶金分析*, 2023, 43(4): 18–23.
Zhou J L, Chen Y H, Li Q Z, et al. Quantitative determination of talc in mixed ore by X-ray diffraction Rietveld full spectrum fitting method[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(4): 18–23.
- [30] 伍月, 迟广成, 刘欣. X射线粉晶衍射法在变粒岩鉴定与分类中的应用[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 546–554.
Wu Y, Chi G C, Liu X. Application of X-ray powder diffraction method in identification and classification of lepteite[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4): 546–554.

- 546–554.
- [31] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物X射线粉晶鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 117–122.
- [32] 石旭飞, 代雅建, 崔健, 等. 沈阳城市地质环境问题研究[J]. *地质与资源*, 2017, 26(4): 390–396.
Shi X F, Dai Y J, Cui J, et al. Study on the geological environment of Shenyang City[J]. *Geology and Resources*, 2017, 26(4): 390–396.
- [33] Neal F, Pascal B, Huang W M, et al. Principal component analysis (PCA) unravels spectral components present in XPS spectra of complex oxide films on iron foil[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2023, 17(8): 100447.
- [34] 贾宗潮, 王子鉴, 李雪莹, 等. 主成分分析和连续投影融合的海洋沉积物粒度分类研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(10): 3075–3080.
Jia Z C, Wang Z J, Li X Y, et al. Marine sediment particle size classification based on the fusion of principal component analysis and continuous projection algorithm[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(10): 3075–3080.
- [35] 刘凯, 戴慧敏, 刘国栋, 等. 基于主成分聚类法的典型黑土区土壤地球化学分类[J]. *物探与化探*, 2022, 46(5): 1132–1140.
Liu K, Dai H M, Liu G D, et al. Geochemical classification of the soil in a typical black soil area using the principal component analysis combined with K-means clustering algorithm[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2022, 46(5): 1132–1140.
- [36] 王萍, 刘玲利, 郭洪玲, 等. 泥土物证的理化综合检验分析[J]. *刑事技术*, 2016, 41(6): 454–458.
Wang P, Liu L L, Guo H L, et al. Comprehensive analysis of soil evidence with multiple physicochemical methods[J]. *Forensic Science and Technology*, 2016, 41(6): 454–458.