

CLASIFICACIÓN DE LOS SUELOS CON FINES PERICIALES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ANALIZADOR DE RAYOS X Y EL EMPLEO DE HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA EL PROCESAMIENTO MULTIVARIANTE DE LOS DATOS

¹Ing. Isis M. Madrazo-Armenteros, ²Dra. Isneri Talavera-Bustamente



desarrollo@mn.mn.co.cu

¹Laboratorio Central de Criminalística, La Habana, Cuba, ²Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada, La Habana, Cuba

● Resumen

El suelo es uno de los indicios periciales de mayor dificultad investigativa por el elevado número de características generales y particulares que presenta, y la baja información y diferenciación con que cuenta su capa superficial, que es la parte presente en muestras que se colectan en el lugar del hecho, o en residuos adheridos en prendas de vestir, zapatos u objetos de un sospechoso. El presente trabajo tiene como objetivo mostrar la factibilidad y utilidad del empleo de la Microscopía Electrónica de Barrido con Analizador de Rayos X (SEM-EDS), para el análisis y caracterización química de muestras de suelos procedentes del municipio de Guanabacoa, provincia La Habana, y la obtención de un modelo de clasificación automática por tipicidades, en correspondencia con la clasificación genética de suelos ya existente, que permita la identificación del tipo de suelos en muestras desconocidas, y su ubicación geográfica, con el uso de herramientas quimiométricas para el procesamiento multivariante de los datos. Los datos obtenidos del análisis SEM-EDS fueron sometidos a un análisis exploratorio, utilizando el análisis jerárquico de agrupamientos, demostrándose la factibilidad de una diferenciación de las muestras analizadas en seis tipos de suelos de los nueve presentes. Los elementos Mg, Si, K, Ca, Ti, Fe y Al resultaron los más significativos en la discriminación. A partir de estos resultados, se construyó un modelo de clasificación automática para seis clases, quedando como mejor clasificador las máquinas de soporte vectorial. El modelo fue validado con muestras externas, con un 97 % de eficacia.

Palabras clave: suelos, microscopía electrónica de barrido, quimiometría.

● Abstract

Soil forensic evidence samples are very difficult to process, due to the greater number of general and individuals characteristics presents at the same time and the low discriminative information that the surface layer has, and this part is the one that is collected in crime scene or in shoes and other objects belonging to a suspect. The main purpose of this paper is demonstrating the feasibility and benefits of the Scanning Electron Microscopy with X-ray Analyzer coupled (SEM-EDS) for the analysis and chemical characterization of samples of soils of the municipality of Guanabacoa in Havana City, and the construction of an automatic classification model for soil samples discrimination, in correlation with the present-day genetic classification existing of this place, in order to predict the origin and soil type in unknown samples related with a case using Chemometrics tools for the multivariate processing of the data. The data from the SEM-EDS analysis was submitted to an exploratory analysis using the Hierarchical Clusters Analysis, demonstrating the feasibility and differentiation of 6 types of soils of the 9 presents. Elements Mg, Si, K, Ca, Ti, Fe and Al were the most significant elements in the discrimination. From these results a model for the automatic classification for 6 types of soil samples was constructed using a Support Vector Machines classifier. The model was validated with external samples not present in the training set) with 97 % of efficacy.

Keywords: soils, scanning electron microscopy, chemometrics, HCA.

● Introducción

En la práctica pericial suelen aparecer con frecuencia muestras de suelo. Resulta difícil exponer todos los hechos delictivos en los que tales muestras pueden arrojar indicios de valor en el esclarecimiento de un delito, pero el estudio de los suelos puede presentar muchas dificultades y no ha recibido quizás la atención que merece, por ser una de las muestras periciales de mayor dificultad investigativa, debido al número de características generales y particulares que presenta, y la baja información y diferenciación con que cuenta su capa superficial, que es en definitiva la parte presente en muestras que se colectan en el lugar del hecho, o en residuos adheridos en prendas de vestir zapatos u objetos de un sospechoso /1-2/.

Una diversidad de métodos comparativos son empleados para determinar gran parte de las propiedades del suelo. La comparación criminalística a menudo comienza con técnicas simples no destructivas como la valoración del color, la textura, la densidad, pH, pérdida por altas temperaturas y la distribución de tamaño de partículas /3/.

Estos métodos convencionales requieren de mucho tiempo para obtener una respuesta veraz por el perito y no aportan pruebas categóricas positivas en un juicio, es por ello que las investigaciones actuales están dirigidas a la búsqueda de métodos soportados en técnicas analíticas instrumentales de mayor potencia, resolución, rapidez y de carácter no destructivo, acopladas con herramientas automatizadas para el procesamiento de datos y el trabajo de reconocimiento de patrones /4/.

Fundamentación teórica

La selección de una técnica analítica para las investigaciones de los suelos depende, en gran medida, de la naturaleza del problema a resolver, por ejemplo no es lo mismo los requerimientos que impone el sector agrícola, que el sector de las investigaciones forenses. En el primero, se puede contar con muestras de todas las capas y perfiles, una mayor cantidad, así como se cuenta con tiempo para emitir los resultados, en cambio como han expresado investigadores destacados en esta rama, el análisis de muestras de suelos para propósitos forenses, puede presentar

muchas dificultades y requerimientos de alta complejidad, entre los que se destacan: la diversidad de factores pedogenéticos con características similares, determinación de muchas variables con poca cantidad de muestra, lo que conlleva, en muchos casos, al empleo de una sola técnica analítica, reduciendo la capacidad de información disponible, poca información diferenciante por provenir de la capa superficial del suelo y por último y no menos importante, poco tiempo para emitir resultados conclusivos/3/.

No obstante estas barreras, varias técnicas analíticas han sido empleadas para enfrentar el reto /5/, entre las que se encuentran la difracción de rayos X (XRD) y su combinación con difracción de rayos X cuantitativo (QXR).

El uso conjunto de ambos métodos ha reportado resultados satisfactorios y de confiabilidad, pero se le atribuyen como desventajas la necesidad de abundancia de muestra y la complejidad implícita de este tipo de técnica, y el tiempo requerido para la obtención de los resultados /6/.

De igual manera, la técnica de Espectroscopía de Emisión de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) es ampliamente citada por su precisión, amplio rango de detección de elementos y buenos límites de detección, no obstante ha recibido grandes objeciones en la literatura al considerarse que requiere una fuerte preparación y homogenización de la muestra previo al análisis, por lo que es altamente consumidora de tiempo, engorrosa y además de carácter destructivo /7-8/.

Atención especial recibe en la actualidad la Espectroscopía de Plasma Inducida por Láser (LIBS), al ser una técnica muy versátil con poca o ninguna preparación de la muestra, es no invasiva y poco costosa.

A pesar de estas bondades, todavía no existen resultados convincentes, principalmente porque está sujeta a variaciones en la chispa láser y plasma resultante, que a menudo conspira contra una buena reproducibilidad, su exactitud es menor del 10 % y la precisión menor del 5 %, y por último los límites de detección aun no se encuentran entre los más deseados /5/.

Se observa una tendencia muy marcada en las investigaciones actuales del suelo, y en nuestro caso específico con fines forenses, al uso de las técnicas de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF), Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energía (EDXRF) y la Microscopía Electrónica de Barrido con analizador de fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva acoplado (SEM-EDS).

La XRF y sus variantes son ahora una herramienta analítica bien establecida para el análisis de especies de interés geológico y el estudio de suelos/ 9-11/.

Los espectrómetros modernos tienen la capacidad de proporcionar análisis precisos para un espectro amplio de elementos, sobre un rango de concentración dinámica amplia de niveles de ppm, además no destruye la muestra y requiere poca o ninguna preparación, es muy rápida y por tanto conduce a una reducción significativa en el costo analítico, cuando se compara con otras técnicas de análisis elemental.

Su acople con la Microscopía Electrónica de Barrido abre potencialidades significativas en el análisis elemental dentro de las investigaciones criminalísticas, al combinarse la capacidad de detectar, estudiar, y analizar todo sus componentes con el apoyo de sus imágenes.

En lo que respecta a los suelos, como ya enunciamos con anterioridad, la propia diversidad de sus constituyentes lo convierten en una huella material difícil de analizar, si el perito cuenta con la posibilidad de visualizar sus componente y a la vez, dirigir el análisis a aquellos de mayor significación, se elevan incuestionablemente las posibilidades y alcance de buenos resultados.

No obstante, no deben obviarse algunas limitaciones actuales de estas técnicas como son. No permite el análisis de elementos más ligeros que el sodio ($Z=11$), no supera la sensibilidad que ofrece el ICP, lo que limita el análisis de trazas, y es sensible a los efectos de micro heterogeneidad por su baja penetración (tamaño de partículas y textura de la superficie, variación de una muestra a otra).

Otro aspecto importante a considerar, está referido, una vez hecho el análisis, a la selección de los métodos de procesamiento de los datos y la extracción de información útil, así como la incorporación de herramientas inteligentes de reconocimiento de

patrones para clasificar y predecir automáticamente muestras desconocidas.

Los avances de la química en el uso de las herramientas quimiométricas para el análisis multivariado de datos han facilitado la solución a esta problemática/12-15/.

Por todo lo antes expuesto, se considera dirigir el objetivo principal de este estudio a mostrar la factibilidad y utilidad del empleo de la Microscopía Electrónica de Barrido con Analizador de Rayos X (SEM-EDS) para el análisis y caracterización química de muestras de suelos con fines forenses, procedentes del municipio de Guanabacoa en la provincia La Habana, y lograr construir un modelo de automático de clasificación por tipicidades de suelos, en correspondencia con la clasificación genética existente en esa zona y su ubicación geográfica, con el empleo de herramientas quimiométricas para el procesamiento multivariante de los datos, dirigido a la predicción del tipo y origen de muestras desconocidas vinculadas a hechos delictivos.

● Materiales y métodos

Procedimiento de muestreo

Para esta investigación se colectaron 96 muestras de suelos procedentes del municipio Guanabacoa de la actual provincia La Habana, las zonas de muestreo fueron seleccionadas en correspondencia con las zonas de clasificación genética de tipos de suelos (9) realizadas por el Instituto de suelos y GEOCUBA en este municipio/16/, estos son: 1) arena, 2) esquelético, 3) fersialítico pardo rojizo típico, 4) pardos sin carbonato, 5) fersialítico pardo rojizo ferromagnesial, 6) redzina roja, 7) pardos con carbonato típico, 8) pardos con carbonato plastogénico, 9) muestras de suelos de zona no clasificada.

Se realizó un muestreo exploratorio a juicio del experto que establece la toma de muestra de suelo superficial y la distribución de los puntos de muestreo a tomar, utilizando la norma cubana NC 37:1999 sobre requisitos generales para la toma de muestras, y la mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides y manejo de la muestra /17-18/.

Se tomaron las muestras superficialmente a una profundidad de 0-5 cm, en forma radial a partir de un punto central, tomando de 4 a 7 puntos parciales, según el tamaño del área a muestrear por hectárea de suelo presente en cada unidad cartográfica del mapa.

Preparación de muestras y materiales utilizados

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y tamizadas, utilizando un tamiz de malla 2 mm; se montaron en porta muestras de aluminio de 12,5 mm y 25 mm de diámetro con material gomoso LEIT-C PLAST y cinta adhesiva de carbón de doble capa de la firma AGAR SCIENTIFIC mediante una pinza de alto grado de precisión tipo Style#5 de puntos superfinos de 110 mm, por observación visual a través de un estéreo microscopio marca LEICA.

Equipos

Las muestras montadas fueron analizadas en un equipo de microscopía electrónica de barrido de la firma TESCAN, modelo 5130 SB, con un espectrómetro de rayos X dispersivo de energías acoplado de la firma OXFORD INSTRUMENTS, modelo INCA 350. Los espectros fueron adquiridos con un voltaje de aceleración de 20,0 kV, una magnificación de 100 X con dos detectores, uno de electrones secundarios para visualizar la muestra y el de Si dopado con Li acoplado a un sistema computarizado de análisis de rayos X dispersivo de energías, que detecta los elementos químicos de la micro región sobre la que se focaliza el haz electrónico, con resoluciones de 3,0 nm a 30 kV de alto vacío y un tiempo de procesamiento de cinco segundos para cada muestra.

Tratamiento de los datos

Todo el preprocesamiento de los datos, la exploración y la construcción de los modelos de clasificación y la evaluación de los errores de clasificación, fue realizado utilizando plataforma automatizada QUIMIOMETRIX v 1.0 /19-20/.

Los datos experimentales fueron mejorados y preparados convenientemente para el análisis mediante técnicas de preprocesamiento. Fueron seleccionadas para estos fines el autoescalado para

eliminar cualquier peso indeseado debido a la diferencia en magnitud de las variables o de las muestras y la Variación Normal Estándar (SNV) un tipo de normalización que permite compensar los efectos nocivos presentes en los espectros provocados por la dispersión de la luz incidente en sólidos /21-22/.

Para la exploración de los datos fue seleccionado el Análisis Jerárquico de Agrupamiento, conocido por sus siglas en inglés como HCA (Hierarchical Cluster Analysis) atendiendo a que la otra técnica exploratoria el Análisis de Componentes Principales es, preferentemente utilizada cuando existe un número muy elevado de variables, y se requiere de una reducción de dimensionalidad para lograr su interpretación.

En el caso específico de esta investigación, se cuenta con un número relativamente reducido de elementos, y se considera más adecuado el uso del HCA. Esta técnica tuvo su origen en la taxonomía numérica. El objetivo fue formar grupos conteniendo objetos semejantes.

Los resultados fueron presentados en forma de un árbol jerárquico conocido con el nombre de DENDROGRAMA, donde la compresión de dos ramas del árbol representa una gran similitud entre los objetos. Se incluyen como opciones diferentes métodos de agrupamiento: Método simple, Método completo, Método de la media, Método del Centróide, y el Método Ward /22, 23/.

Para la obtención del modelo óptimo de clasificación fueron probados sobre el conjunto de entrenamiento cuatro clasificadores:

- **K- vecinos más cercanos (K-NN)**. Modelo de clasificación fuerte. Siempre clasifica a un objeto acorde con su mayor similitud con alguna de las clases presentes en el modelo, independientemente de que pertenezca o no a la citada clase, se calcula la distancia que existe entre la muestra desconocida y el resto de las muestras del modelo, y se le asignará la clase de sus k vecinos más cercanos, es un clasificador simple, muy rápido y no lineal /22, 24/.

- **Clasificador simple de analogías de clase (SIMCA)** Es un modelo de clasificación blando, capaz de discernir si las muestras u objetos pertenecen

a una clase, a más de una o a ninguna; se basa sobre el principio de la analogía entre muestras, y emplea las puntuaciones determinadas mediante el Análisis de Componentes Principales (PCA) para el cálculo de las distancias entre los objetos, calcula un modelo PCA para cada clase o categoría presente en el sistema objeto de estudio, posteriormente, integra cada una de las clases y calcula sus límites o fronteras con una probabilidad dada, comúnmente del 95 %, además reduce la dimensionalidad de las variables del sistema /22, 25/.

· **Máquinas de Soporte Vectorial (SVM).** Es un modelo de clasificación fuerte; resulta una reciente y exitosa técnica de aprendizaje automático supervisado, creada sobre la base de un problema de clasificación lineal; se ha usado en muchos campos de la ciencia con buenos resultados. Muestra ventajas sobresalientes, por ejemplo, sirve tanto para clasificar como para calibrar, es adecuado para procesar datos

lineales y no lineales, tiene una capacidad de generalización muy buena (conjunto de datos de entrenamiento pequeños). Resuelve el problema de la no linealidad de los datos, incluyendo el uso de las funciones kernel, que es un transformador matemático que logra en una dimensión superior separar las clases /22, 26/.

● Resultados y discusión

A los datos provenientes del análisis SEM-EDS de las 96 muestras en estudio, previamente escalados y normalizados por SVN, se le aplicó la exploración HCA. La distancia euclidiana y el método de agrupamiento Ward con un índice de similitud de 0,80, reportaron los mejores resultados.

Se logró visualizar en el dendograma (figura 1), la separación de los suelos en seis tipos de los nueve establecidos en la clasificación genética.

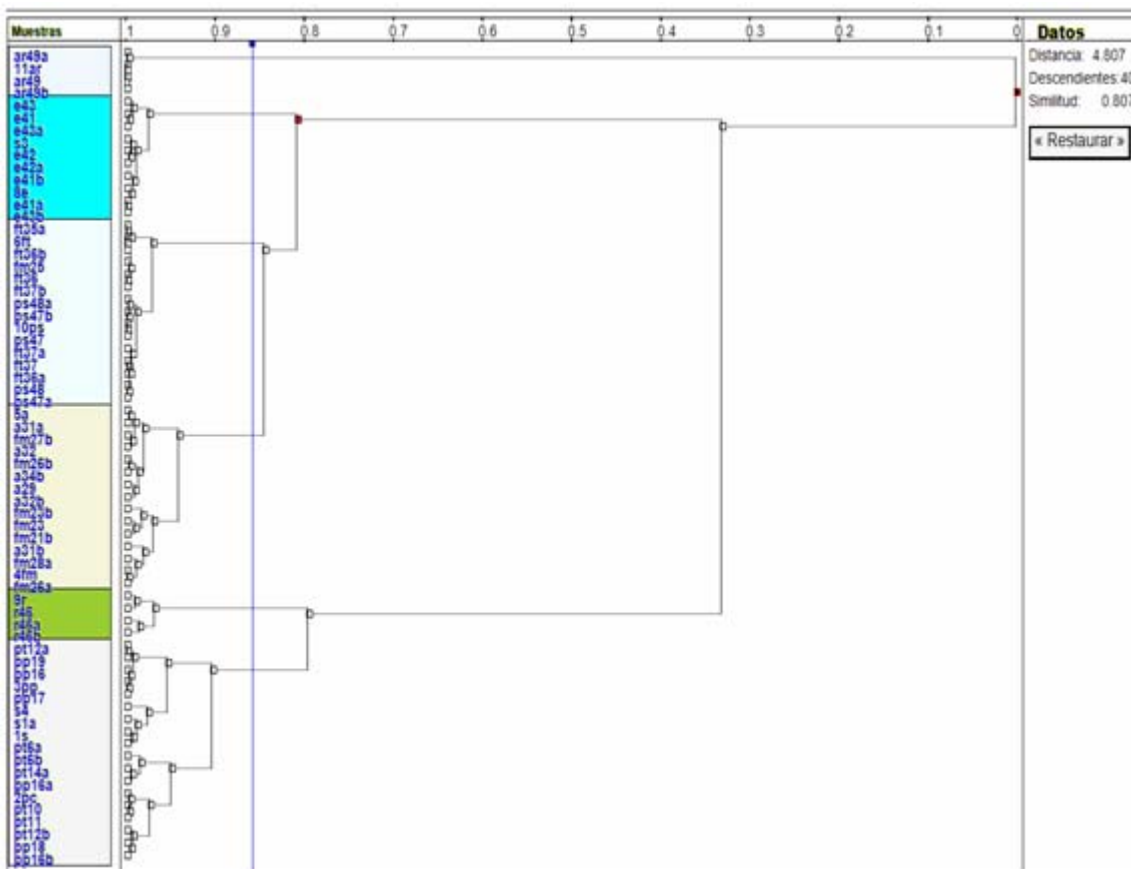


Fig. 1 Resultados del método HCA obtenido a partir de los espectros de rayos X de las muestras de suelo. Se muestra en la columna de la izquierda los seis grupos.

Clase I – arenas, clase II- esqueléticos, clase III— fersialítico pardo rojizo típico y pardos sin carbonato, clase IV- fersialítico pardo rojizo ferromagnésial, clase v -rendzina roja, clase VI- pardos carbonatados típicos y pardos carbonatados plastogénico, y las muestras de suelo sin clasificar. Los suelos no diferenciados fueron los pardos con carbonato plastogénico y carbonato típico, por su gran similitud química en general, para lograr la diferenciación del tipo de carbonato, es necesario acudir a la aplicación de la difracción de rayos X, al igual que los pardos sin carbonato y fersialítico pardo rojizo típico por su gran similitud en el contenido Fe-Ca.

Las muestras de suelos sin clasificación genética, resultaron ser de acuerdo con el agrupamiento correspondiente a la clase VI.

Un estudio del comportamiento de las variables (elementos) a través de la aplicación del poder de modelación y discriminación permitió seleccionar que los elementos o variables más discriminantes fueron el Mg, Si, K, Ca, Ti, Fe, Al.

A partir de los resultados de la exploración de datos y la factibilidad de la discriminación de tipos de suelo acorde con los datos obtenidos, se procedió a construir el modelo óptimo de clasificación automático de suelos, atendiendo a su tipicidad.

Para este propósito, se dividieron las muestras en un conjunto para entrenamiento con 66 muestras, y otro para la validación del modelo con 30 muestras no

presentes en el conjunto de entrenamiento, o sea desconocidas para él.

En el set de entrenamiento se encuentran representadas todas las tipicidades de suelos etiquetadas, de acuerdo con su clase, según los requisitos de una clasificación supervisada, donde se entrena los modelos con conocimiento de las clases presentes. Se procedió de igual manera para el set de validación, pero realizando el etiquetado sólo para conocimiento del investigador, pues para el modelo deben ser muestras desconocidas.

Fueron usados los valores correspondientes a siete elementos químicos que contienen la mayor información en estos suelos (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti y Fe), por lo cual las dimensiones de las matrices X de trabajo para el set de entrenamiento y validación fueron $66 \cdot 7$ y $30 \cdot 7$, respectivamente.

Fueron construidos cuatro modelos de acuerdo con los tres clasificadores sujetos a prueba (KNN, SIMCA y SVM). Para el KNN, el número de vecinos más cercanos fue 7, y la distancia utilizada fue la euclidiana. En el modelo SIMCA, el método de validación utilizado fue el cross validación o validación cruzada, para un 95 % de confianza; el número de factores fue 4. En el modelo SVM, se seleccionó un kernel lineal y el parámetro $C= 100$.

La matriz de confusión de los errores para cada clasificador para la fase de entrenamiento y para la validación, se muestra en las tablas /1-3/.

TABLA 1. MATRIZ DE CONFUSIÓN PARA EL ENTRENAMIENTO Y VALIDACIÓN CON KNN. ERRORES DE CLASIFICACIÓN

KNN Entrenamiento		errores	X					
			1 Pred1	2 Pred2	3 Pred3	4 Pred4	5 Pred5	6 Pred6
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	Clase1		4	0	0	0	0	0
2	Clase2		0	9	0	0	0	0
3	Clase3		0	0	14	0	0	0
4	Clase4	1	0	0	1	15	0	0
5	Clase5		0	0	0	0	4	0
6	Clase6	1	0	1	0	0	0	18
Total		2	3%					

KNN Validación		errores	X					
			1 Pred1	2 Pred2	3 Pred3	4 Pred4	5 Pred5	6 Pred6
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	Clase1		3	0	0	0	0	0
2	Clase2		0	3	0	0	0	0
3	Clase3	1	0	1	8	0	0	0
4	Clase4		0	0	0	9	0	0
5	Clase5		0	0	0	0	3	0
6	Clase6	1	0	0	1	0	0	2
total		2	6%					

TABLA 2. MATRIZ DE CONFUSIÓN PARA EL ENTRENAMIENTO CON SIMCA. ERRORES DE CLASIFICACIÓN

SIMCA entrenamiento		errores	X						
			1	2	3	4	5	6	7
			PredC6	PredC4	PredC3	PredC2	PredC5	PredC1	No clasificadas
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	C6	4	15	0	0	3	0	0	1
2	C4	2	2	14	0	0	0	0	0
3	C3	14	0	14	0	0	0	0	0
4	C2	5	3	2	0	4	0	0	0
5	C5		0	0	0	0	4	0	0
6	C1		0	0	0	0	0	4	0
total		25	37.8%						

TABLA 3. MATRIZ DE CONFUSIÓN PARA EL ENTRENAMIENTO Y VALIDACIÓN CON SVM. ERRORES DE CLASIFICACIÓN

SVM entrenamiento		errores	X					
			1	2	3	4	5	6
			Pred6	Pred4	Pred3	Pred2	Pred5	Pred1
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	Clase6		19	0	0	0	0	0
2	Clase4		0	16	0	0	0	0
3	Clase3		0	0	14	0	0	0
4	Clase2		0	0	0	9	0	0
5	Clase5		0	0	0	0	4	0
6	Clase1		0	0	0	0	0	4
total		0						

SVM validación		errores	X					
			1	2	3	4	5	6
			Pred6	Pred4	Pred3	Pred2	Pred5	Pred1
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	Clase6		9	0	0	0	0	0
2	Clase4	1	0	5	1	0	0	0
3	Clase3		0	0	6	0	0	0
4	Clase2		0	0	0	3	0	0
5	Clase5		0	0	0	0	3	0
6	Clase1		0	0	0	0	0	3
Total		1	3%					

El modelo SVM clasificó correctamente todas las muestras; no se observaron errores de clasificación y solo un error de validación para un 3 % de error, por lo que es el modelo más adecuado.



Conclusiones

Es factible y útil el empleo de la Microscopía Electrónica de Barrido con Analizador de Rayos X (SEM-EDS) para el análisis y caracterización química de muestras de suelos con fines

periciales, mediante herramientas quimiométricas para el procesamiento multivariante de los datos, ya que logra la diferenciación y clasificación automática de seis clases por tipicidades de dichos suelos, en correspondencia con la clasificación genética existente y su ubicación geográfica.

El mejor clasificador de los tres empleados fue las máquinas de soporte vectorial con, un 3 % de error de clasificación en la validación.



Bibliografía

1. PYE, K. *Geological and Soil Evidence. Forensic Applications. Chapter The Nature of Forensic Geology and Forensic Soil Science*. ISBN 978-0-8-8493-3146-6, 2007.
2. JACKSON, P. L. *Análisis químico de suelos*. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro, 1970.
3. MELO, V., L. BARBAR, P. ZAMORA, E. SHAEFER, G. CORDEIRO. "Chemical, Physical and Mineralogical Characterization of Soils from the Curitiba Metropolitan Region for Forensic Purpose." *Forensic Science International*. 179, 123-134, 2008.
4. RITZ, K., L. DAWSON, D. MILLER. *Criminal and Environmental Soil Forensics. Chapter 25 Analysis of Soils in a Forensic Context. Comparisons of Some Current a Future Options*. ISBN 978-1-4020-9203-9, 2009.
5. LEIGH, K. "Characterisation of Soils with the Use of Instrumental Techniques: A Multivariate Forensic Study." Thesis Master of Applied Science, 2009.
6. RUFELL, A., P. WILTSHIRE. "Conjunctive Use of Quantitative and Qualitative X-Ray Diffraction Analysis of Soils and Rocks for Forensics Analysis." *Forensics Science International*. No.145, 13-23, 2004.
7. PYE, K., S. BLOTT, D. WRAY. "Elemental Analysis of Soli Samples for Forensics Purpose by Inductively Coupled Plasma Spectrometry Precision Considerations." *Forensic Science International*. " 160,178-192, 2008.
8. FREUDIGER BONZON, J., P. BULL, R. MORGAN. "The Use of Geochemical Techniques in Geoforensics Analysis." *Forensic Science International*. 178, e41-e46, 2008.
9. SUBRAMANIAN, V. "Quantitative Analysis of Elements in Sediments and Soils by X-Ray Fluorescence: a Discussion." *Clays and Clay Minerals*. Vol 27, No. 4 p. 305, 2009.
10. SITKO, R., B. ZAWISKA, J. JURCZYK, U. ZIELONKA. "Determination of Diferent Elements in Pollute Soils Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry." *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol 13, No.1, 91-96 2004.
11. PYE, K., D. CROFT. "Forensic Analysis of Soil and Sediments Traces by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Analysis an Experimental Investigation." *Forensic Science International* 165,52-63, 2007.
12. MASSART, D. L. *et al. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Data Handling in Science and Technology (20B)*. Elsevier Science. Amsterdam, 1997.
13. RAMIS RAMOS, G., M. C. GARCÍA ÁLVAREZ-COQUE. *Quimiometría*. Ed. Síntesis S.A. España, 2001.
14. TALAVERA, I., J. L. RODRÍGUEZ. "Estado del Arte del Reconocimiento de Patrones en la Quimiometría. RT_002." Serie Azul. Reconocimiento de Patrones. Versión digital. RNPS_2142 ISSN 2072-6287. CENATAV [Consultada: 1ro de agosto de 2011]. Disponible http://www.cenatav.co.cu/doc/RTecnicos/RT%20SerieAzul_002web.pdf.
15. FERREIRA, M. Curso de Quimiometría. [consultada: 1ro de agosto de 2011]. Diponible en: <http://www.cenatav.co.cu>.
16. INSTITUTO DE SUELOS. II Clasificación genética de los suelos de Cuba. 1975.
17. NORMA CUBANA 37. Calidad del suelo. Requisitos generales para la toma de muestras. 1999.
18. NORMA NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides y manejo de la muestra.
19. TALAVERA I., *et al.* "QUIMIOMETRIX. Sistema de herramientas quimiométricas para el preprocesamiento, clasificación y predicción de datos químicas espectrales." Conferencia Internacional FIE'08, [CD ROM] Santiago de Cuba. 14-16 julio 2008.
20. NÚÑEZ, O., D. PORRO, I. TALAVERA, L. BUSTIO, N. HERNÁNDEZ, R. LARÍN. "Nuevo sistema automatizado para el análisis de datos químicos y bioquímicos." *Memorias de la Convencion de Salud e Informática 2009*. [CD-ROM] Ciudad de la Habana 9-13 de febrero 2009.
21. PIROUETTE user Guide. Multivariate Data Analysis. Version 3.11 Infometrix, Inc. [consultada: 1ro de agosto de 2011] Diponible en: <http://www.infometrix.com> .
22. MANUAL DE AYUDA QUIMIOMETRIX. [consultada: 1ro de agosto de 2011] Diponible en: <http://www.cenatav.co.cu>.
23. MASSART, D. L., L. KAUFMAN. *Interpretation of Analytical Chemical Data By the Use of Cluster Analysis*. Wiley. New York, 1983.
24. KOWALSKI, B. R., C. F. BENDER. "The K-Nearest Neighbor Classification Rule (Pattern Recognition)." *Anal. Chim. Acta*. 1972, 44:1405-1411.
25. WOLD, S., M. SJÖSTRÖM. "SIMCA: A Method for Analying Chemical Data in Terms of Similarity and Analogy." Research Group for Chemometrics, Institute of Chemistry. Umea' University, 1977.
26. CHEN, N., L. WENCONG, Y. JIE, L. GOZHENG. *Support Vector Machines in Chemistry*. World Scientific.