

Rev. FCA UNCuyo. Tomo XLI. N° 2. Año 2009. 153-189.

Revisión

Reseña sobre las metodologías de campo, analíticas y estadísticas empleadas en la determinación y manejo de datos de los elementos de tierras raras en el sistema suelo-planta ¹

Review of the field, analytical and statistical methods used in the determination and handling of rare-earth elements in soil-plant system

J. Lucero Hernández-Martínez ²
Surendra P. Verma ³

| CONTENIDO | Pág. |
|--|-------------|
| <i>Resumen</i> | 154 |
| Introducción | 155 |
| Generalidades de los REEs | 156 |
| Análisis de la bibliografía disponible | 160 |
| Metodologías de muestreo y tratamiento de muestras | 164 |
| Metodologías de análisis | 167 |
| Presentación de los resultados | 170 |
| Aplicación de técnicas estadísticas | 170 |
| Evaluación de calidad de los datos experimentales mediante el análisis de CRM | 171 |
| Evaluación de diferencias en plantas de un sitio afectado por fertilizantes con uno de control | 181 |
| Comentarios finales | 183 |
| Conclusiones | 184 |
| Bibliografía | 184 |
| <i>Agradecimientos</i> | 189 |

- 1 Este trabajo formará parte de la tesis doctoral de la primera autora.
- 2 Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Del. Coyoacan, DF. 04510, México. jejannyhernandez@hotmail.com
- 3 Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Mor. 62580, México. spv@cie.unam.mx

Originales: Recepción: 16/02/2009 - Aceptación: 25/09/2009

RESUMEN

El presente artículo es una revisión detallada de estudios científicos publicados que tratan el tema relacionado con la determinación de los elementos de las tierras raras (REEs) en el sistema suelo-planta. Los estudios han sido llevados a cabo principalmente en países europeos y asiáticos. Cabe señalar que la investigación en los países latinoamericanos es muy escasa; sin embargo, es creciente el interés de analizar la aportación de estos elementos al suelo y la planta, lo cual se debe a la aplicación de fertilizantes que contienen dosis elevadas de estos elementos en su composición. Diversas técnicas de muestreo, experimentación y análisis han sido empleadas para la determinación de los REEs. No obstante, se considera que el manejo de los datos ha sido incorrecto estadísticamente. El contenido del presente artículo aborda: (i) las generalidades de los REEs; (ii) el análisis de la bibliografía disponible con el fin de conocer las metodologías de muestreo y análisis más utilizadas en 37 artículos en total, señalando algunos puntos que se consideran todavía deficientes; (iii) dos ejemplos de la aplicación de técnicas estadísticas (intervalo de confianza de la media y pruebas de significancia de la relación **F** de Fisher y **t** de Student) utilizando datos reportados en dos artículos. Los resultados mostraron, con los datos del primer artículo analizado, que: a) no se aplicó una metodología estadística para evaluar la calidad de datos; b) al aplicar estadística se encontró que existen diferencias sistemáticas entre los datos determinados en el laboratorio y los certificados. En el segundo artículo analizado se demostró, mediante pruebas de significancia, que existen diferencias significativas en las medias de Ce y Eu (los dos elementos tomados como ejemplos) en las plantas de un sitio a otro.

Palabras clave

estadística • elementos de tierras raras (REEs) • plantas • suelos • materiales de referencia

ABSTRACT

This study concerns a detailed review of published papers on rare-earth elements (REEs) in soil-plant system. Such studies have been carried out mainly in Europe and Asia and are relatively scarce in Latin American countries. Nevertheless, the interest in evaluating the uptake of REEs in soil-plant system is continually increasing. This is due to the fact that fertilizers contain high concentrations of these elements. Different techniques have been used for sampling, experimental work and REE determinations. However, we consider that the data handling has been rather statistically deficient. This review elaborates on the following points: (i) general characteristics of the REEs; (ii) bibliographical review of sampling and analytical techniques actually used in 37 papers with an emphasis on the statistical deficiencies; (iii) examples of the application of statistical methods (confidence interval of the mean and significance tests of Fisher **F** and Student **t**) based on two of the compiled papers. The first application showed that the original authors did not apply any statistical methodology to evaluate their data quality and that there are systematic differences between the data analyzed in their laboratory and the certified values of the reference material. The application of significance tests to the data from the second paper demonstrated that there are significant differences in the mean values of Ce and Eu (only these two elements were exemplified) in plants from different sites.

Keywords

statistics • rare-earth elements (REEs) • plants • soils • reference materials

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista químico los elementos de tierras raras son miembros del grupo III en la tabla periódica de los elementos químicos. En este grupo están incluidos los elementos escandio (Sc, con un número atómico $Z=21$), ytrio (Y, $Z=39$) y del lantano (La, $Z=57$) al lutecio (Lu, $Z=71$). Es común encontrar en la literatura el término de lantánidos para hacer referencia a los elementos que se encuentran después del La en la tabla periódica: cerio (Ce, $Z=58$), praseodimio (Pr, $Z=59$), neodimio (Nd, $Z=60$), prometio (Pm, $Z=61$), samario (Sm, $Z=62$), europio (Eu, $Z=63$), gadolinio (Gd, $Z=64$), terbio (Tb, $Z=65$), disprosio (Dy, $Z=66$), holmio (Ho, $Z=67$), erbio (Er, $Z=68$), tulio (Tm, $Z=69$), yterbio (Yb, $Z=70$) y lutecio (Lu, $Z=71$). Cabe aclarar que el elemento Pm no está presente en concentraciones detectables en la naturaleza (59).

Sin embargo, los geólogos y geoquímicos generalmente usan el término de "elementos de tierras raras" (REEs) para referirse solamente a los elementos que pertenecen al grupo de los lantánidos incluyendo el La (79). Lo anterior es debido a que los lantánidos presentan una alta sensibilidad para evaluar procesos geológicos importantes y que, en los diagramas normalizados de tipo Masuda-Coryell (45, 10), se hace referencia solamente a estos elementos (59). De aquí en adelante al hacer mención de los REEs, será para referirse a los elementos del La al Lu.

Muchos de los científicos dedicados al estudio de plantas y suelos no analizan generalmente los REEs (28, 36, 40, 50, 68). Esto se debe a que los elementos tales como nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) son considerados elementos primarios o esenciales para el crecimiento de las plantas, mientras que los REEs no lo son (65). Por lo tanto, la información científica relacionada con la acumulación de REEs en diversas partes de la planta y en el suelo es escasa.

Hu *et al.* (28), en una reseña sobre el tema, mencionaron que el estudio pionero de efectos de los REEs en las plantas fue un artículo publicado por Chien y Ostenhout en 1917 (9), en el cual se reportaron los efectos del bario (Ba), estroncio (Sr) y cerio (Ce) en el crecimiento de algas (*Spirogyra*).

En 1960, en Rumanía se reportó mayor crecimiento de cultivos después de la aplicación de cloruro de cerio (CeCl_3) (27). En 1972 comenzó en China la aplicación de los REEs en la agricultura junto con más investigaciones en diversos cultivos (22). En 1979 y 1983 se reportó por primera vez la aplicación de los REEs en Estados Unidos (22) y en el Reino Unido, respectivamente (4). Experimentos en campo con varios cultivos fueron llevados a cabo en China de 1980 a 1985 (21).

Desde entonces se han intensificado los estudios de los REEs en diversas partes del mundo. Sin embargo, durante la revisión bibliográfica efectuada en revistas internacionales sobre estudios realizados en los países latinoamericanos, se encontró solamente un artículo (43) publicado sobre Brasil; no se hallaron reportes de otros países.

Por lo tanto, es de interés evaluar el contenido de los REEs en el sistema suelo-planta ya que:

- Fertilizantes que contienen altas concentraciones de estos elementos en su composición se han estado utilizando considerablemente (1, 28).
- Los estudios de los efectos y la cuantificación de los REEs en los cultivos y suelos se han realizado solamente en algunos países. Dichos países son principalmente europeos y asiáticos (8, 64, 84, 95).
- El mejor entendimiento de la caracterización de los REEs en el sistema suelo-planta puede proporcionar información de importancia para las Ciencias de la Tierra, Ambientales y de Agricultura, puesto que los resultados podrían ayudar a conocer los coeficientes de partición entre suelo-planta así como el efecto sobre el crecimiento de las plantas.

Con la revisión exhaustiva de la literatura disponible se presentan: (i) las generalidades de los aspectos químicos y físicos de los REEs; (ii) las metodologías de muestreo, metodologías de análisis y materiales de referencia utilizados por diversos autores para la cuantificación de los REEs en el suelo y la planta; (iii) dos ejemplos de metodologías estadísticas correctas aplicadas a datos de REEs.

GENERALIDADES DE LOS REEs

Se ha encontrado conveniente dividir los REEs en dos grandes subgrupos (26). El primero es llamado elementos de tierras raras ligeras (LREE, *light rare-earth elements*), debido a sus bajos números atómicos del 57 al 63 y masas (tabla 1, pág. 157), a los elementos del La al Eu. El segundo es denominado elementos de tierras raras pesadas (HREE, *heavy rare-earth elements*) que son del Gd al Lu, por tener números atómicos mayores del 64 al 71 así como sus masas (tabla 1, pág. 157). Ocasionalmente, algunos autores dividen los REEs en tres grupos: tierras raras medianas (MREE, *middle rare-earth elements*) a los elementos del Sm al Dy, LREE del La al Nd y HREE del Ho al Lu.

Todos los elementos anteriores presentan características físicas y químicas muy similares entre sí (59). Esto es debido principalmente a la naturaleza de sus configuraciones electrónicas, lo cual se refleja en que estos elementos se presenten en forma de cationes trivalentes de similar tamaño (tabla 1, pág. 157). Las configuraciones electrónicas de los REEs para diferentes estados de oxidación (0, +1, +2 y +3) son consignados en la tabla 1. El La tiene en su último nivel de energía en el estado base (0) una configuración de $5d^16s^2$, pero el siguiente elemento Ce tiene un electrón en el subnivel 4f, el cual es completado hasta el Yb. Los electrones 4f están protegidos por los 8 electrones en los subniveles $5s^2$ y $5p^6$, por lo que los de 4f no están involucrados de manera significativa en interacciones químicas interviniendo relativamente poco en los enlaces. Lo anterior trae como consecuencia que los REEs sean altamente electropositivos con un estado de oxidación principal de +3. Entonces, alguna diferencia en el número de electrones en el subnivel 4f no conlleva mucha diferencia en el comportamiento químico. Por consiguiente, los REEs ocurren en la naturaleza como un grupo más que en forma individual (26), siendo ésta la razón por la que deben ser estudiados en su conjunto.

Tabla 1. Propiedades atómicas de los elementos de tierras raras (REEs).

Table 1. Atomic properties of rare-earth elements (REEs).

| Número atómico | Símbolo | *Peso atómico | **Configuración | | | | | ***Radio iónico |
|----------------|---------|---------------|--|---|--------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|
| | | | 0 | +1 | +2 | +3 | +4 | |
| 57 | La | 138,90547 | (Xe)5d ¹ 6s ² | (Xe)5d ² | (Xe)5d ¹ | (Xe)4f ⁰ | | 1,160 |
| 58 | Ce | 140,116 | (Xe)4f ¹ 5d ¹ 6s ² | (Xe)4f ¹ 5d ¹ 6s ¹ | (Xe)4f ² | (Xe)4f ¹ | (Xe) 4f ⁰ | 1,143 |
| 59 | Pr | 140,90765 | (Xe)4f ³ 6s ² | (Xe)4f ³ 6s ¹ | (Xe)4f ³ | (Xe)4f ² | | 1,126 |
| 60 | Nd | 144,242 | (Xe)4f ⁴ 6s ² | (Xe)4f ⁴ 6s ¹ | (Xe)4f ⁴ | (Xe)4f ³ | | 1,109 |
| 61 | Pm | | (Xe)4f ⁵ 6s ² | (Xe)4f ⁵ 6s ¹ | (Xe)4f ⁵ | (Xe)4f ⁴ | | |
| 62 | Sm | 150,36 | (Xe)4f ⁶ 6s ² | (Xe)4f ⁶ 6s ¹ | (Xe)4f ⁶ | (Xe)4f ⁵ | | 1,079 |
| 63 | Eu | 151,964 | (Xe)4f ⁷ 6s ² | (Xe)4f ⁷ 6s ¹ | (Xe)4f ⁷ | (Xe)4f ⁶ | | 1,066 |
| 64 | Gd | 157,25 | (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ² | (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹ | (Xe)4f ⁷ 5d ¹ | (Xe)4f ⁷ | | 1,053 |
| 65 | Tb | 158,92535 | (Xe)4f ⁹ 6s ² | (Xe)4f ⁹ 6s ¹ | (Xe)4f ⁹ | (Xe)4f ⁸ | (Xe)4f ⁷ | 1,043 |
| 66 | Dy | 162,500 | (Xe)4f ¹⁰ 6s ² | (Xe)4f ¹⁰ 6s ¹ | (Xe)4f ¹⁰ | (Xe)4f ⁹ | | 1,027 |
| 67 | Ho | 164,93032 | (Xe)4f ¹¹ 6s ² | (Xe)4f ¹¹ 6s ¹ | (Xe)4f ¹¹ | (Xe)4f ¹⁰ | | 1,015 |
| 68 | Er | 167,259 | (Xe)4f ¹² 6s ² | (Xe)4f ¹² 6s ¹ | (Xe)4f ¹² | (Xe)4f ¹¹ | | 1,004 |
| 69 | Tm | 168,93421 | (Xe)4f ¹³ 6s ² | (Xe)4f ¹³ 6s ¹ | (Xe)4f ¹³ | (Xe)4f ¹² | | 0,994 |
| 70 | Yb | 173,04 | (Xe)4f ¹⁴ 6s ² | (Xe)4f ¹⁴ 6s ¹ | (Xe)4f ¹⁴ | (Xe)4f ¹³ | | 0,985 |
| 71 | Lu | 174,967 | (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | (Xe)4f ¹⁴ 6s ¹ | (Xe)4f ¹⁴ 6s ¹ | (Xe)4f ¹⁴ | | 0,977 |

* (31), en g/mol; ** (26); *** (59), en Ångstroms (10^{-10} m); (Xe)–Configuración del Xenón: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$; +1, +2, +3 y +4, se refieren a los estados de oxidación 1, 2, 3 y 4, mientras que 0 significa el estado neutro.

Los REEs muestran, por lo general, una valencia constante de +3 en su química y geoquímica (tabla 1). Los estados de oxidación de +2 pueden ser observados en el Eu y el Yb, mientras que el de +4 en el Ce y el Tb. La existencia de estos estados de oxidación puede ser explicada debido a que el Eu^{2+} y el Tb^{4+} tienen el subnivel 4f lleno a la mitad (7 electrones) y el Yb^{2+} lo tiene completamente lleno (14 electrones), mientras que el Ce^{4+} tiene la configuración del gas noble Xe. Muy ocasionalmente, los otros REEs pueden presentar los estados de oxidación +2 o +4 en su química (o sea, en el laboratorio), pero no en su geoquímica o en el campo (26).

La evidencia de la ocurrencia de los estados de oxidación +2 y +4 en sistemas naturales es considerada solamente para el Eu^{2+} y el Ce^{4+} . La existencia del Tb^{4+} en un mineral en estado acuoso no ha sido aún documentada. La presencia de Yb^{2+} podría requerir de condiciones extremadamente reductoras. Por lo tanto, bajo las condiciones que prevalecen en la corteza terrestre, Yb es trivalente (26).

Otra característica de los REEs es un constante decremento en el radio iónico conforme aumenta el número atómico (tabla 1). Lo anterior trae, como consecuencia, pequeñas pero significativas diferencias en el comportamiento geoquímico de estos elementos. Dicho fenómeno es empleado para estudiar los magmas y procesos petrológicos (59).

En la medida en que se avanza del La al Lu, la carga nuclear y el número de electrones 4f se incrementa en uno en cada etapa. El efecto de pantalla de un electrón 4f es muy poco efectivo, debido a la forma de los orbitales f, de tal manera que a cada aumento de número de electrones, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón 4f aumenta, por lo que se produce una reducción de tamaño en toda la capa 4f. La acumulación de estas contracciones sucesivas constituye el fenómeno denominado "contracción de lantánidos" (26), que da como resultado la reducción del radio iónico, lo cual se muestra en la tabla 1 (pág 157).

El gran radio iónico de los REEs (tabla 1) descarta significativamente la sustitución de estos elementos en los minerales comunes, excepto cuando el catión sustituido es también grande. Los iones Ca^{2+} , Y^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mn^{2+} y Zr^{4+} pueden ser sustituidos por iones trivalentes de REEs. Estas sustituciones son esperadas bajo el contexto del radio iónico a excepción del Zr^{4+} , el cual tiene un radio iónico relativamente pequeño. El Eu^{2+} puede sustituir a Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Na^+ (26).

Por otro lado, las concentraciones de los REEs en el sistema solar son variables en forma sistemática debido a la estabilidad de los distintos átomos (3). Los REEs con número atómico par son más estables y, por lo tanto, más abundantes que aquellos con número atómico impar, de tal manera que el efecto Oddo-Harkins (24, 34, 51) resulta ser más notorio en este grupo de elementos debido a la gran similitud química que presentan. Las diferencias sistemáticas en estabilidad de núcleos es consecuencia del enlace débil que se crea en un núcleo impar cuando, a un núcleo con número atómico par, se le agrega un protón. Como resultado del efecto impar-par de Oddo-Harkins, se forma un patrón de zig-zag en un diagrama de composición vs. abundancia (figura 1).

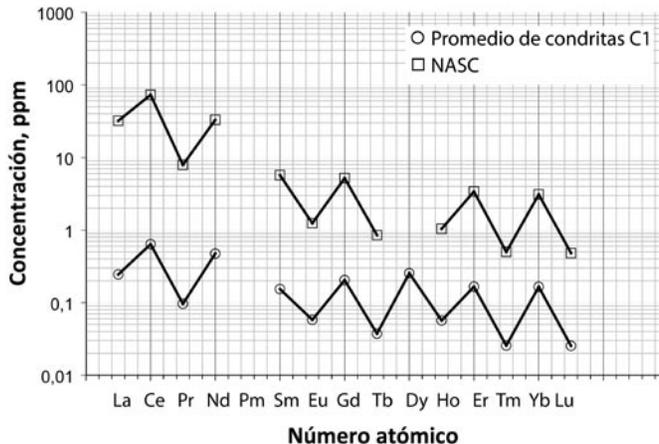


Figura 1 Abundancia de los REEs en promedio de condritas C1 y NASC graficadas contra el número atómico. Datos obtenidos Haskin *et al.* (25) y Evensen *et al.* (17) en Henderson (26).

Figure 1. Average rare-earth element abundances in C1 chondrites and NASC versus atomic number. Data from Haskin *et al.* (25) and Evensen *et al.* (17) in Henderson (26).

Una forma de eliminar visualmente el efecto zig-zag es normalizando las concentraciones de los REEs con respecto a un material de referencia. Lo anterior fue propuesto por Masuda y Coryell en los años sesenta (45, 10). Dicha normalización, frecuentemente usada en estudios geoquímicos y en estudios del sistema suelo-planta, también permite identificar cualquier proceso de fraccionamiento de estos elementos (26).

La referencia estándar utilizada es comúnmente la concentración de los REEs en los meteoritos denominados "condritas" (tabla 2). Dichos meteoritos son elegidos debido a que esta normalización permite identificar visualmente el fraccionamiento entre los LREE y HREE en materiales de la corteza terrestre. Sin embargo, existen otras maneras de normalización, por ejemplo, mediante el NASC u otro material como una muestra de suelo o planta del área de estudio, con el fin de entender mejor los efectos de fraccionamiento geoquímico y en el sistema suelo-planta.

Tabla 2. Abundancia de los elementos de tierras raras (REEs) en meteoritos condriticos y esquistos de Norte América (NASC) usados para normalización (26).

Table 2. Abundance of rare-earth elements (REEs) in chondritic meteorites and North American shale composite (NASC) used for normalization (26).

| Elemento | Composición de 12 condritas (85) | Composición de 9 condritas (25) | Condrita Leedey (46) | Promedio de 10 condritas (48) | Promedio de condritas C1 (17) | NASC (25) |
|----------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| La | 0,34 | 0,330 | 0,378 | 0,329 | 0,2446 | 32 |
| Ce | 0,91 | 0,88 | 0,976 | 0,865 | 0,6379 | 73 |
| Pr | 0,121 | 0,112 | - | - | 0,09637 | 7,9 |
| Nd | 0,64 | 0,60 | 0,716 | 0,630 | 0,4738 | 33 |
| Sm | 0,195 | 0,181 | 0,230 | 0,203 | 0,1540 | 5,7 |
| Eu | 0,073 | 0,069 | 0,0866 | 0,0770 | 0,05802 | 1,24 |
| Gd | 0,26 | 0,249 | 0,311 | 0,276 | 0,2043 | 5,2 |
| Tb | 0,047 | 0,047 | - | - | 0,03745 | 0,85 |
| Dy | 0,30 | - | 0,390 | 0,343 | 0,2541 | - |
| Ho | 0,078 | 0,070 | - | - | 0,05670 | 1,04 |
| Er | 0,20 | 0,200 | 0,255 | 0,225 | 0,1660 | 3,4 |
| Tm | 0,032 | 0,030 | - | - | 0,02561 | 0,50 |
| Yb | 0,22 | 0,200 | 0,249 | 0,220 | 0,1651 | 3,1 |
| Lu | 0,034 | 0,034 | 0,0387 | 0,0339 | 0,02539 | 0,48 |

- No determinado.

Una vez normalizados, los valores de REEs son representados en una gráfica en escala logarítmica de base 10 en el eje **y**, mientras que el número atómico de los REEs constituye el eje **x**. Al unir las concentraciones por una línea recta, se obtiene lo que es llamado "patrón de REEs". Se puede observar claramente en la figura 2 (pág. 160) el enriquecimiento de los LREE con respecto a los HREE en el NASC.

En la figura 2 (pág. 160) también se puede apreciar lo que se denomina "anomalía de Eu", la cual resulta cuando el Eu se aleja de la tendencia definida por los demás REEs, en especial con el Sm y Gd que lo rodean. Esta anomalía puede ser cuantificada mediante la comparación del valor medido en laboratorio del Eu normalizado al

mismo material con un valor obtenido de la interpolación de los valores normalizados de Sm y Gd (Eu^*), obteniéndose de este modo una relación $(\text{Eu})/(\text{Eu}^*)$. Si esta relación es menor a 1, se dice que la anomalía es negativa, y si es mayor a 1, se presenta una anomalía positiva. En la figura 2, NASC presenta una anomalía negativa de Eu. Dicha anomalía es algunas veces encontrada también en el Ce (59) y puede ser expresada cuantitativamente como la relación $(\text{Ce})/(\text{Ce}^*)$ donde (Ce^*) se obtiene con valores normalizados de La y Pr. En el caso de NASC (figura 2), esta anomalía no es muy significativa.

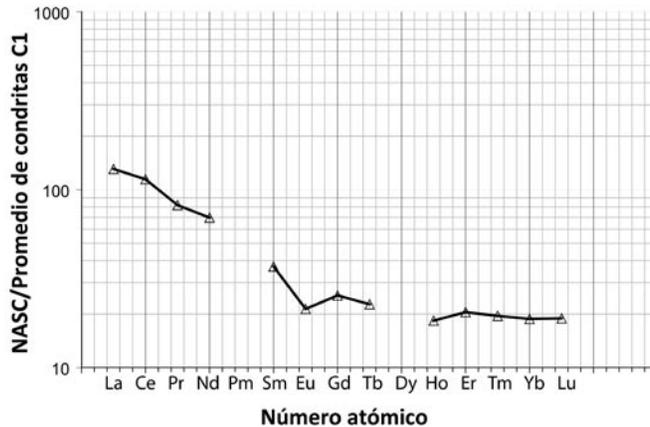


Figura 2. Abundancia de los REEs normalizados de promedio de condritas C1 entre NASC (datos en tabla 2) graficadas contra el número atómico. Datos obtenidos Haskin *et al.* (25) y Evensen *et al.* (17) en Henderson (26).

Figure 2. Abundances of REEs in C1 chondrites (data in table 2) normalized with NASC and plotted against atomic number. Data from Haskin *et al.* (25) and Evensen *et al.* (17) in Henderson (26).

Una de las dificultades que se han encontrado en referencia a la normalización con los meteoritos condriticos es la variedad de las concentraciones utilizadas (tabla 2, pág. 159), es decir, no existe una concentración que sea aplicada de manera general. Diversos autores utilizan valores promedio de condritas mientras que otros prefieren usar los meteoritos condriticos tipo C1. Rock (58) ha propuesto un tipo de estandarización que consiste en utilizar los valores normalizados de Nakamura (48), cubriendo la carencia de 4 valores de REEs (Pr, Tb, Ho y Tm) con los valores propuestos por Haskin *et al.* (25).

ANÁLISIS DE LA BIBLIOGRAFÍA DISPONIBLE

Cincuenta artículos científicos disponibles respecto del tema abordado en esta reseña fueron analizados detalladamente aunque sólo treinta y siete de ellos tuvieron información sobre los REEs pertinentes al sistema suelo-planta. Las claves utilizadas de tipo de experimento, objetivo del estudio y debilidades encontradas se presentan en la tabla 3 (pág. 161) y la información recopilada se encuentra resumida en la tabla 4 (pág. 162-163).

Tabla 3. Claves (utilizadas en la tabla 4) de tipo de experimento, objetivo del estudio y debilidades encontradas.

Table 3. Codes (used in table 4) for type of experiment, objective of the study and identified weaknesses.

| Clave | Tipo de experimento |
|-------|--|
| 1 | Muestras colectadas en campo (suelo y planta). |
| 2 | Invernadero. |
| 3 | Laboratorio sin solución nutritiva. |
| 4 | Laboratorio con solución nutritiva. |
| 5 | Cultivo hidropónico. |
| Clave | Objetivo de estudio |
| 1 | Efecto de los REEs en el crecimiento de la planta. |
| 2 | Cuantificación de los REEs en semillas. |
| 3 | Cuantificación de los REEs en suelo y planta. |
| 4 | Cuantificación de los REEs en suelo y parte de planta. |
| 5 | Cuantificación de los REEs en suelo y diferentes especies y/o variedades de plantas. |
| 6 | Evaluación de las plantas acumuladoras de los REEs. |
| 7 | Determinación de coeficientes de partición de los REEs en el sistema suelo-planta. |
| 8 | Determinación de los REEs en fracciones de suelo y planta. |
| 9 | Determinación y partición de los REEs en las diferentes partes de la planta. |
| 10 | Efecto de fertilizantes en la acumulación de los REEs en la planta. |
| 11 | Efecto de uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos en la acumulación de los REEs en la planta. |
| 12 | Cuantificación de los REEs en plantas que crecieron en sitios ricos en estos elementos. |
| 13 | Estudio a nivel microscópico del contenido de los REEs en el sistema suelo-planta. |
| 14 | Cinética en el sistema suelo-planta de los REEs. |
| 15 | Evaluación de métodos analíticos. |
| 16 | Describir patrones de distribución en suelo y planta. |
| 17 | Determinar las relaciones entre las concentraciones de los REEs en la planta y el suelo sobre el cual crecieron. |
| 18 | Determinar variaciones estacionales (cambios de la composición de los REEs) en suelo y planta. |
| Clave | Debilidades encontradas |
| 1 | No se presentan detalles (cantidad de muestra obtenida, aleatoriedad en el muestreo) acerca del muestreo de suelo y/o planta. |
| 2 | No se presentan detalles de la concentración de los REEs en el fertilizante aplicado, dosis utilizadas y frecuencia de uso. |
| 3 | No se reporta el tiempo transcurrido entre el inicio del experimento y el muestreo. |
| 4 | No se detalla el procedimiento de preparación de muestra previo al análisis. |
| 5 | No se reportan detalles (número de estándares utilizados, incertidumbre en las concentraciones de los estándares, incertidumbres en la respuesta del equipo, sensibilidad y límites de detección del procedimiento) sobre la calibración del equipo utilizado. |
| 6 | No se reportan los datos (número de mediciones, medida de tendencia central y medida de dispersión) en materiales de referencia. |
| 7 | No se reporta número de mediciones de datos en materiales de referencia. |
| 8 | No se reportan medidas de dispersión de los datos en materiales de referencia. |
| 9 | No se reporta la media aritmética como la medida de tendencia central de los datos en materiales de referencia. |
| 10 | No se aplica procedimiento estadístico apropiado para reportar valores de recuperación. |
| 11 | No se reportan los elementos de los REEs analizados. |
| 12 | No se tiene acceso a los datos individuales de las concentraciones. |
| 13 | No se reportan los datos (número de mediciones, medida de tendencia central y medida de dispersión) en muestras analizadas de suelo y/o planta. |
| 14 | No se reporta número de mediciones de datos en muestras de suelo y/o planta. |
| 15 | No se reportan medidas de dispersión de los datos en suelo y/o planta. |
| 16 | No se reporta la media aritmética como la medida de tendencia central de los datos en suelo y/o planta. |
| 17 | No se asegura que los datos representan muestras estadísticas de poblaciones normales de datos, sin ninguna contaminación estadística o de alguna otra distribución. |
| 18 | No se aplican pruebas de significancia para probar hipótesis (prueba F de Fisher, t de Student y ANOVA). |
| 19 | No se presentan gráficas con concentraciones normalizadas a un patrón de referencia (como condrita, NASC o un material del propio estudio). |
| 20 | No se precisan los valores de concentraciones utilizados para la normalización. |
| 21 | Se aplicó método estadísticamente erróneo para evaluar normalidad de muestras estadísticas finitas |

Table 4. Resumen de los estudios realizados de los elementos de tierras raras (REEs) en el sistema suelo-planta.
Table 4. Summary of studies of rare-earth elements (REEs) in soil-plant system.

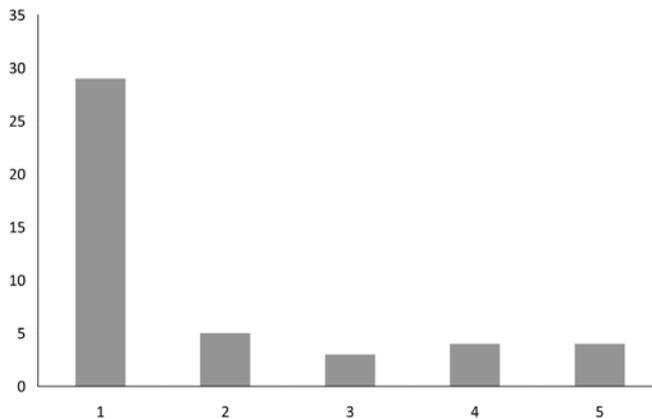
| Elementos analizados | TE | Cultivo y/o planta | Parte del cultivo analizada | Método analítico | OE | Trat. | DE | Ref. |
|---|-------|--|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---------|-----------------------------------|------|
| REE's | 1 | Arándano rojo y pino silvestre | Hojas y piñas | ICP-AES | 4 y 16 | - | 1, 4, 5, 6, 14, 15, 17, 18 y 19 | (44) |
| Sc, Y y REE's excepto Ho | 1 | 36 especies diferentes de helechos, arbustos y árboles | Hojas | ICP-AES | 4, 5 y 17 | - | 1, 5, 6 (LODs sí), 14 y 15 | (30) |
| Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Cola de caballo, musgo, champiñón y abedul | Completas y hojas de abedul | INAA y métodos de emisión de rayos X | 3 y 12 | - | 1, 5, 6, 12, 15, 16, 17 y 18 | (20) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Fiamboyán dorado y planta la alegría | Hojas y raíces | INAA | 3, 16 y 17 | - | 5, 12, 15, 17 y 18 | (2) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Abeto noruego | Hojas (piñas) | NAA | 5 | - | 5, 6, 10, 15 y 17 | (90) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Diecisiete especies de plantas | Hoja, tallo y raíz | INAA | 5 y 12 | - | 1, 5, 12, 13 y 17 | (86) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Sc, Ba, Ca Fe | 1 | 73 especies de helechos | Mesófilo de la planta | NAA | 5, 9 y 18 | - | 1, 5, 6, 17, 18 y 19 | (52) |
| 40 elementos | 1 | Arroz | Raíz, tallo, hojas y granos | ICP-MS e INAA | 4, 11 y 15 | - | 7, 8, 12, 13, 17 y 18 | (29) |
| 37 elementos en total incluyendo REEs (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb) | 1 | Pino | Hoja (aguja-piña) | NAA | 4 y 12 | - | 1, 5, 6, 12, 13, 17 y 18 | (54) |
| 40 elementos en total incluyendo REEs (La, Ce, Nd, Dy, Gd, Tb, Lu, Sm y Eu) | 1 | 201 plantas en total | Hojas | INAA | 5 | - | 1, 5, 6, 12, 13, 17 y 18 | (69) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb y Lu | 1 | Abeto de Noruega, abeto blanco, arce, hiedra, mora y helecho | Hojas y tallos en algunas | NAA | 4, 5, 7 y 17 | - | 1, 5, 6, 10, 17 y 18 | (91) |
| Y y REE's | 1 | Maíz y arroz | Granos, hojas, tallo y raíces | ICP-MS | 4, 5, 8, 9 y 17 | - | 5, 7, 12, 14, 15, 17 y 18 | (38) |
| La, Lu, Ce, Sm, Eu, Nd, Gd, Yb, Tb | 1 | 142 especies de helechos | Hojas | INAA | 4 y 5 | - | 1, 5, 6, 11, 12, 13, 17 y 18 | (70) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Abeto y mora | Hojas | NAA con separación de grupo | 1, 3 y 8 | - | 15 y 17 | (92) |
| Th, U y REE's | 1 | Tres árboles leguminosos | Corazón del árbol y hojas | ICP-MS | 5 y 17 | - | 5, 6, 12, 14, 17, 18 y 19 | (56) |
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Arbusto leñoso | Hojas | INAA | 4, 7 y 17 | - | 5, 10, 12, 17, 18 y 20 | (43) |
| La, Ce, Pr, Nd | 2 | Maíz | Retorno y raíces | ICP-MS | 8, 10 y 17 | tabla 5 | 1, 5, 12, 15, 17 y 18 | (95) |
| La, N, P, K, Ca, Mg, S y Mn | 4 y 5 | Frijol y maíz | Raíces y brotes | ICP-MS | 1 y 11 | tabla 5 | 5, 6, 12, 14, 15 y 17 | (83) |
| Y y REE's | 1 y 3 | Trigo | Semillas | ICP-MS e INAA | 4, 5 y 16 | - | 1, 8, 10, 12, 15, 16, 18, 20 y 21 | (39) |
| 26 elementos y incluyendo REE's | 1 | Maíz | Raíces, hojas, tallo, granos | HR-ICP-MS | 1, 4 y 10 | tabla 5 | 5, 12, 13, 17 y 18 | (93) |

Reseña de los REEs en el sistema suelo-planta

| Elementos analizados | TE | Cultivo y/o planta | Parte del cultivo analizada | Método analítico | OE | Trat. | DE | Ref. |
|--|-------|---|--|----------------------------------|---------------|---------|-----------------------------------|------|
| La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu | 1 | Árboles, zacate, helechos | Hojas y raíces | INAA | 4, 5, 12 y 16 | - | 5, 6, 14, 15, 17, 18 y 20 | (96) |
| La, Ce, Eu, Tb, Dy, Yb y Gd | 1 | Helechos | Hojas | INAA | 4 y 5 | - | 5, 6, 12, 13, 17 y 18 | (71) |
| REE's | 3 | Maíz | Parte superior y raíces | HR-ICP-MS | 3, 10 y 11 | tabla 5 | 1, 5, 12, 17 y 18 | (94) |
| 33 elementos en total incluyendo REEs (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) | 1 | Papa, zanahoria y maíz | Papas (peal y pulpa), zanahorias (hojas y pulpa) y maíz (granos, mazorca, vaina y silk) | INAA | 1, 5 y 12 | - | 1, 5, 6, 12, 14, 17 y 18 | (53) |
| Y y REE's | 1 | Tomate | Raíz, hoja, tallo y baya | ICP-MS | 4 | - | 1, 5, 10, 12, 15, 17 y 18 | (8) |
| Planta (Y y REE's) | | | Exp. 1. Semillas de trigo; Exp. 2. Retoño y raíces de zacate; | | | | | |
| Suelo (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) | 1 y 4 | Trigo y zacate | Exp. 3. Trigo, raíz, tallo, hojas, granos y corteza; Exp. 4. Maíz (hojas, tallos y raíces) | INAA (suelos) e ICP-MS (plantas) | 1, 4, 5 y 10 | tabla 5 | 5, 6, 10, 12, 14, 15, 17, 18 y 20 | (40) |
| REE's e Y | 1 | Helecho | Hojas | ICP-MS | 6, 12 y 13 | - | 5, 6, 12, 15, 17 y 18 | (89) |
| La | 1 y 2 | Frijol, maíz y espinaca | Brote y raíces | ICP-OES | 1, 4, 5 y 8 | tabla 5 | 5, 6, 12, 13, 17 y 21 | (84) |
| La | 4 | Maíz | Raíces primarias | ICP-OES | 1, 10 y 12 | tabla 5 | 5, 6, 12, 13, 17 y 18 | (41) |
| Y, Al, K, Ca y REE's | 2 | Soya | Hojas, tallos, vainas, semillas y raíces | ICP-MS e ICP-AES | 4, 7 y 14 | tabla 5 | 5, 6, 12, 13, 14, 17 y 18 | (50) |
| REE's | 2 | Rábano | Raíces finas, carnosas y hojas | ICP-MS | 4 | tabla 5 | 5, 6, 12, 13, 17 y 18 | (68) |
| REE's e Y | 2 | Helecho | Raíces, tallo, peciolo y lámina | ICP-MS | 4, 9, 12 y 13 | - | 5, 6, 14, 15 y 17 | (87) |
| REE's | 5 | Trigo | Raíces, hojas y tallos | ICP-MS | 4 y 14 | tabla 5 | 12, 13, 17 y 18 | (13) |
| 20 elementos en total incluyendo REEs (La, Sm, Eu) | 4 | Maíz | Raíces, hojas y semillas | INAA | 1 y 4 | tabla 5 | 5, 6, 12, 14, 17 y 18 | (64) |
| REE's | 1 | Maíz | Raíces, tallo y hojas | ICP-MS | 4, 16 y 17 | - | 6, 14, 15, 17 y 18 | (47) |
| Th, U y REEs excepto Dy | 1 | Maíz, peja del maíz, alfalfa, manzana, albaricocoque, uva, coliflor, pepino, repollo, perejil y tomate. | - | INAA y RNAA | 5 y 12 | - | 5, 12, 15, 17 y 18 | (36) |
| N, P, K, S, Ca, Mg, Cl, Na, Cu, Zn, Mn, Fe y B, La, Ce | 5 | Maíz y lenteja | Raíces y brotes | ICP-MS | 1, 4 y 5 | tabla 5 | 6, 12, 15 y 17 | (12) |

Metodologías de muestreo y tratamiento de muestras

En los artículos revisados se han abordado diversos tipos de metodologías de muestreo y experimentación (figura 3). La mayoría de los autores han recolectado muestras de suelo y planta directamente del campo (29, 30, 36, 38, 44, 89). Los principales objetivos han sido estudiar la cuantificación de los REEs en el sistema suelo-planta (o partes de ésta) que han crecido en sitios con dosis altas de los REEs, los cuales están presentes de forma natural en el suelo (20, 36, 53, 54, 86, 89, 96) o por la adición de ciertas dosis de fertilizantes añadidas por los propios investigadores en campo (93).



1. Muestras colectadas en campo (suelo y planta), 2. Invernadero, 3. Laboratorio sin solución nutritiva, 4. Laboratorio con solución nutritiva, 5. Cultivo hidropónico.

Figura 3. Frecuencia de tipos de experimentos utilizados en los artículos revisados.
Figure 3. Histogram plot of types of experiments used in the compiled papers.

En el muestreo de suelos se debe procurar tomar una muestra representativa para que los resultados reflejen las características de la población bajo estudio. Dependiendo del objetivo de la investigación así como de las características del lugar, diversas metodologías de muestreo pueden ser usadas. Para mayor información se recomienda revisar el libro de Bautista (7), en el cual se describen algunas metodologías.

Dentro de las desventajas que representa el tomar muestras de suelo y planta directamente del campo, cabe señalar que existe la intervención de un gran número de factores tales como clima, tiempo, uso de suelo, fertilización, riego, etc., que pueden influir el contenido de los REEs en las plantas. Esto dificulta la interpretación estadística de los datos. Otro punto importante que no se detalla (o que incluso ni se menciona) en la mayoría de los artículos es si el muestreo se llevó a cabo de una forma aleatoria (20, 88). Como ventajas de realizar este tipo de estudios se tiene que existe la posibilidad de obtener resultados que representen las características de los REEs en campo.

Dentro de los procedimientos empleados para la obtención de la muestra de suelo, por lo general, las profundidades a las cuales el muestreo es llevado a cabo

son las siguientes: a 1 cm (49), de 5 a 10 cm (96), de 10 a 20 cm (90), a 0-15 cm (2, 36) y de 0-20 cm (38, 63, 86, 94, 95). Rao *et al.* (57) recomendaron que en un contexto de zona agrícola donde la contaminación ha ocurrido en un camino homogéneo horizontal, por ejemplo, por deposición aérea o tratamiento con fertilizante, el muestreo sea llevado a unos 25 cm de profundidad. Es común que, en este tipo de estudios, las muestras de suelo sean almacenadas en bolsas de polietileno (2, 19) y las plantas en bolsas de plástico (47). Al momento de realizar la colección de las muestras de suelo se recomienda evitar utensilios oxidados, de acero inoxidable o de PVC y en el caso de plantas se aconseja el uso de guantes libres de polvo y cortar la planta con tijeras de cerámica (5).

Otro tipo de metodología que ha sido empleado para observar el efecto de los REEs en el sistema suelo-planta, es llevado de manera controlada ya sea en invernadero (50, 68, 84, 87, 95), en laboratorio con solución nutritiva utilizadas para dar los elementos necesarios a las plantas (40, 64, 83), en laboratorio sin solución nutritiva (39, 94) y en cultivos hidropónicos en los que son utilizadas soluciones minerales en lugar de suelo agrícola para el crecimiento de las plantas (12, 13, 23, 83).

En la tabla 5 (pág. 166) se encuentran resumidas las características de los tratamientos a los cuales fueron sometidas las plantas; también se consigna si el suelo fue tratado con fertilizante (29, 40, 50, 93, 94, 95) u otro compuesto de uno o más REEs (12, 13, 29, 41, 42, 64, 68, 83, 84, 94).

La limpieza de las plantas y/o partes de éstas es llevada a cabo de manera muy diversa. Por ejemplo, los que solamente utilizan agua para el lavado, ya sea agua destilada (29, 36, 53, 64), agua desionizada (13, 38, 43, 47, 50, 63, 87, 95, 96), agua caliente (39, 40) o agua desmineralizada (84). Otros lavan las muestras al menos dos veces, es decir con agua destilada, las secan y después las lavan nuevamente con agua destilada (68-71); otros lavan con agua destilada y después con agua ultrapurificada (52).

Otros autores prefieren realizar el lavado de las muestras de planta utilizando soluciones químicas: por ejemplo, Xu *et al.* (93, 94) lavaron primeramente con agua de grifo, después con una solución de HNO_3 al 0,01%, nuevamente con agua de grifo y, por último, con agua destilada. Diatloff *et al.* (12) esterilizaron las muestras con una solución de hipoclorito de sodio para después ser enjuagadas con agua desionizada. Wyttenbach *et al.* (90) utilizaron tolueno/hidrofurano y Zhang & Shan (95) emplearon una solución de detergente diluida para lavar los brotes de maíz para después ser enjuagados varias veces con agua desionizada.

La limpieza del suelo comprende principalmente hacerlo pasar por tamices para eliminar partículas de diferente tamaño y lograr la homogeneización de la muestra (57). Los diámetros de malla de los tamices más utilizados son de 2 mm o menores (8, 30, 40, 95) y los materiales de fabricación que se han usado comúnmente para evitar la contaminación de la muestra son de nylon (86, 96) y de polietileno (47).

Tabla 5. Características de los experimentos en los cuales se han utilizado tratamientos con fertilizantes u otros compuestos que contienen los elementos de tierras raras (REEs).

Table 5. Characteristics of experiments in which fertilizers or other compounds containing rare-earth elements (REEs) have been used.

| Tratamiento con fertilizante u otro compuesto | Dosis de fertilizante o solución agregada | Tiempo de muestreo | Ref. |
|---|---|--|------|
| Fertilizante llamado Changle (La (23.95%), Ce (41.38%), Pr (4.32%) y Nd (13.58%)) | 0, 0.4; 2.0; 8.0; 20; 40 y 80 mg/kg de suelo | Ocho semanas después de la germinación | (95) |
| Solución nutritiva: macronutrientes(N, K, Ca, P, Mg, S) (mM) y micronutrientes (Fe, B, Mn, Zn, Cu y Mo)(µM) y lantano | 0, 1, 5, 10 y 20 µmol/L de Lantano | 30 ó 47 días | (83) |
| Fertilizante que es una mezcla de tierras raras. Aplicado 45 días después de la siembra | 0, 2, 10, 20 y 100 Kg de REE's por hectárea | Diez días después de la aplicación y a los dos meses | (93) |
| 1) Fertilizante es una mezcla de REEs en sus formas de nitratos y 2) Óxido de lantano (La ₂ O ₃) | 0, 1, 5, 10 y 50 mg/Kg de elementos de tierras raras o La en suelo seco | 45 días | (94) |
| Experimento 2. 200 mg/kg de REEs, 0.15 g/kg de N, 0.1 g/kg de P ₂ O ₅ y 0.15 g/kg de K ₂ O y control | Experimento 3. Hojas rociadas con 600kg/ha de fertilizante (204 g/ha de REEs) y uno como control | Experimento 2. 40 días después de la germinación | (40) |
| Experimento 3. Fertilizante Changle (La 23.95%, Ce 41.38%, Pr 4.32% y Nd 13.58% de Nd | Experimento 4. Tratamiento 1. 750 kg con Changle con un contenido neto de REEs de 2550 g/ha; Tratamiento 2. 2250 kg con contenido de neto de REEs de 7650 g/ha; tratamiento 3. como control | Experimento 3. Durante el estado maduro | |
| Experimento 4. Fertilizante Changle | Experimento 1. Solución nutritiva más 0, 1, 2, 10 y 20 µmol/L de LaCl ₃ en frijol y maíz | Experimento 4. Durante estado temprano, intermedio y maduro de la germinación | |
| Solución nutritiva (N, Ca, P, K, Mg, Na, Fe, B, Mn, ZAn, Cu y Mo) y como solución aportadora de La, LaCl ₃ | Experimento 2. LaCl ₃ 0; 0.5; 1.0; 2.0 y 10 mg de La/Kg de suelo en frijol | Experimento 1. Fase de adaptación a la solución nutritiva, frijol a los 7 días y maíz a los 13. Con LaCl ₃ frijol a los 21 días y el maíz a los 29 días | |
| LaCl ₃ | Experimento 3. Invernadero, LaCl ₃ 0; 0.5; 2.5; 5; 10 y 50 mg La/kg de suelo en espinacas | Experimento 2. A los 34 días | (84) |
| 158 mg de N, 53 mg de P ₂ O ₅ , 212 mg de K ₂ O, 210 mg de CaO y .66 mg de MgO por maceta | 0, 1, 10, 100, 1000 µM de LaCl ₃ | Experimento 3. A los 48 días | (41) |
| Solución nutritiva HYPONeX y XSTC-1 | - | 2 días | (50) |
| Mezcla de REEs | De la solución XSTC-1 1, 5, 20 o 90 µg/L de cada REE, correspondiendo a 0.014; 0.07; 0.28 y 1.26 mg/L de REEs | 61 días y a los 84 después de que fueron sembradas | (68) |
| Ca(NO ₃) ₂ , Eu(NO ₃) ₃ y Ca(NO ₃) ₂ + Eu(NO ₃) ₃ | 0; 0.2; 1; 5 ó 25 µM de una mezcla de REEs | 1 mes en la solución HYPONeX y 1 día en XSTC-1 | (13) |
| LaCl ₃ | 0, 100 ó 1000 µM de LaCl ₃ | Cuatro días en el medio de cultivo. Y en macetas después de 2 y 9 días de que fueron plantiadas | (64) |
| Solución nutritiva (N, Ca, K, Mg, P, Na, Cl, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co), Lantano (La) y Cerio (Ce) | 0, 0.2; 1.0 y 5.0 µM de La o Ce | 5 y 24 horas | (42) |
| | | Maíz a los 14 días y frijol chino a los 18 días | (12) |

El secado es otro paso que se lleva a cabo como tratamiento a la muestra. En el caso de las muestras de suelo, se ha utilizado el secado al aire (8, 38, 40, 47, 49, 63, 71, 94, 95), a temperatura ambiente (30, 52, 64, 86, 96), y por medio de un horno eléctrico a temperaturas que van desde los 40°C a los 105°C para alcanzar un peso constante o durante tiempos de secado de 48 a 96 horas (2, 12, 19, 44, 90). En ocasiones, se ha secado dos veces el suelo: por ejemplo, Bettinelli *et al.* (8) secaron primero al aire y después a una temperatura de 105°C por 16 horas y Raju & Raju (56) primero al aire y después incineraron a 450°C. El secado en plantas se ha realizado de muy diversas formas, por ejemplo, al aire por tiempo no-especificado (49), al aire durante un mes (53), a temperatura ambiente por tiempo no-especificado (64), a temperatura ambiente por una semana (52), y secado por congelamiento durante 20 horas (18). Otros autores prefieren secar las muestras en hornos a temperaturas que van de los 60°C a 105°C por tiempos de secado desde 12 a 96 horas o en su defecto, hasta alcanzar un peso constante (12, 13, 19, 30, 36, 38, 40, 50, 63, 69, 71, 86, 87, 90, 94, 95, 96).

Algunos autores, después del secado en horno, incineran las muestras a temperaturas que van de los 450°C a los 500°C por periodos de 3 a 12 horas (43, 47, 56, 68), con el objetivo de reducir el volumen de la muestra (90). Otros prefieren secar dos veces las muestras (8, 29, 39, 40, 93). Es común que después del secado se proceda a triturar en un mortero no metálico la muestra de suelo y/o planta (8, 38, 40, 47, 49, 56, 86, 90, 96). Dichas muestras ya procesadas son almacenadas por varios autores a 0°C (70), a -20°C (18) o en nitrógeno líquido (89) hasta el momento de su análisis.

Metodologías de análisis

En la figura 4 se muestran los métodos analíticos utilizados para la cuantificación de REEs en el suelo y la planta.

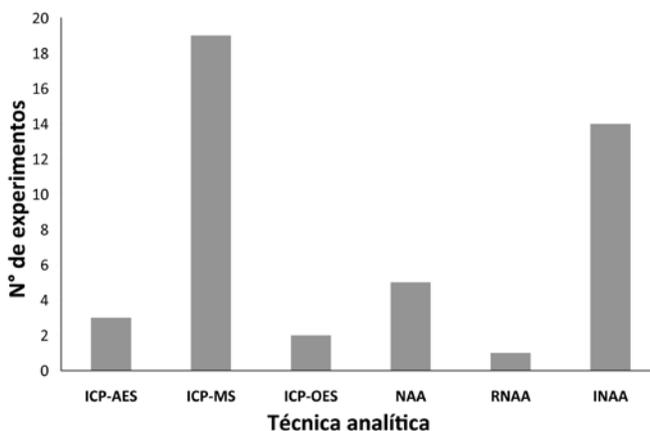


Figura 4. Frecuencia de técnicas analíticas usadas para la determinación de REEs en plantas y suelo en los artículos revisados.

Figure 4. Frequency of analytical techniques used for determination of REEs in plant and soil samples from the compiled papers.

El más empleado en los artículos revisados fue plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas (ICP-MS, *inductively coupled plasma mass spectrometry*). ICP-MS es un método analítico indirecto que requiere que la muestra sea sometida a procesos de digestión antes de su determinación (5). La digestión es llevada a cabo principalmente descomponiendo la muestra de suelo y/o planta con ciertos ácidos o mezcla de éstos, como son: HNO_3 , HF, HClO_4 , H_2O_2 y H_2SO_4 (12, 14, 30, 38, 49, 56, 63, 68, 83, 84, 89, 93, 95) utilizando comúnmente digestión por microondas (8, 50). Como ejemplos, las mezclas usadas para digestión de suelos son: HNO_3 -HF- HClO_4 - H_2O_2 (29), HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4 (30) y HF- HNO_3 (56). Para plantas, por su parte, son: HNO_3 - HClO_4 (39, 40), HNO_3 -HF (50) y HNO_3 -HF- HClO_4 (38).

Otras técnicas empleadas y que también pertenecen a los métodos analíticos indirectos son: espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, *inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*) (30, 44, 50) y espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES, *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*) (41, 84). Como ventajas de los métodos anteriores se tienen: alta precisión, exactitud (66) y es posible el análisis de los 14 REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) en las muestras (55). Como desventajas se pueden encontrar que los instrumentos utilizados son costosos y se necesitan grandes volúmenes de argón para operación de rutina (37). Cuando se analizan muestras complejas, los efectos de matriz pueden aparecer. Por otro lado, se presentan interferencias isobáricas cuando dos o más especies con una misma relación masa-carga están presentes en el ICP (11).

Cuando se analiza por métodos analíticos directos, las muestras de suelo y planta requieren una preparación mínima, es decir, sólo necesitan estar secas y homogeneizadas antes del análisis (5). El análisis por activación neutrónica (NAA, *neutron activation analysis*) es también utilizado en la cuantificación de los REEs en muestras de suelo y planta (52, 54, 90, 91, 92). Cuando NAA es utilizada de modo instrumental es denominada análisis instrumental por activación neutrónica (INNA, *instrumental neutron activation analysis*), siendo ésta la más utilizada para la cuantificación de los REEs en el sistema suelo planta en los estudios consultados para el presente artículo de reseña (2, 20, 36, 64, 69, 70, 86, 96).

Por otro lado, cuando NAA es combinado con técnicas de separación radioquímica previo a la cuantificación de la radiación, es denominada análisis radioanalítico por activación neutrónica (RNAA, *radioanalytical neutron activation analysis*). La técnica anterior es también empleada en estudios de determinación de los REEs en suelo y planta (36). Los REEs que pueden ser analizados por las tres técnicas anteriormente descritas, son: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb Yb y Lu (91). Los límites de detección varían según las propiedades nucleares de los elementos, así como también de las condiciones experimentales, por ejemplo, el flujo de neutrones. Como desventajas se tienen que el equipo utilizado es costoso y se requiere el uso de un reactor nuclear (5), por lo que normas de seguridad deben ser implementadas para poder hacer uso de estas técnicas (82).

Se ha encontrado que se irradia el suelo por periodos de 8 a 24 horas y la planta de 16 a 24 horas (43, 52, 64). Por otra parte, algunos autores (69, 71) irradiaron las muestras de 10 a 20 segundos para determinar los nuclidos de vida media corta y por una hora para los de vida media larga.

Varios estudios han sido llevados a cabo con éxito para la separación del grupo de los REEs en estándares sintéticos (33, 60, 62, 67, 75). Dos de las técnicas que han sido empleadas para lograr el objetivo anterior son: electroforesis capilar (CE, *capillary electrophoresis*) (33, 62, 67, 75) y cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa ((RP)-HPLC, *reversed-phase high-performance liquid chromatography*) (60, 61, 72). Sin embargo, ninguna de estas técnicas ha sido aplicada en estudios referentes a la cuantificación de los REEs en el sistema suelo-planta, al menos, en la bibliografía consultada para la elaboración del presente artículo.

Para desarrollar un proceso de preparación de muestra y validar los datos obtenidos, el uso de materiales de referencia certificados (CRM, por sus siglas en inglés) es recomendado. Los CRM están disponibles a través de varias organizaciones, entre ellas se encuentran: NIST (USA, <http://ts.nist.gov/srm>), BCR (Belgium, <http://www.irmm.jrc.be/mrm.html>) e IAEA (Austria, <http://www-naweb.iaea.org/nahu/external/e4/nmrm/>). Tales instituciones así como varios otros organismos proveen una gran variedad de matrices y elementos (5). En la tabla 6 y tabla 7 (pág. 170) se muestra una lista de algunos materiales de referencia para suelo y planta, respectivamente. Entre paréntesis se señalan los elementos para los cuales sólo se da el valor como referencia o indicación, pero no certificado. Se puede constatar que dos de los materiales de referencia certificados pueden usarse en el control de calidad de los REEs; el resto otorga solamente un valor de referencia o indicación.

Diversos autores utilizan materiales de referencia de suelo y plantas. Sin embargo, no reportan los valores obtenidos (1, 15, 16, 29, 30, 40, 43, 44, 47, 52, 53, 90, 96). Otros sí reportan las concentraciones obtenidas de materiales de referencia de suelos y plantas que analizaron (2, 8, 18, 29, 36, 38, 63, 86, 93, 94, 95). La clara carencia de materiales de referencia de plantas en los cuales las tierras raras se encuentren como valores certificados ha obligado incluso a que se utilice otro tipo de materiales (por ejemplo, rocas) para evaluar la calidad del análisis de estos elementos en las plantas (52).

Tabla 6. Algunos materiales de referencia de suelos empleados para el análisis de los elementos de tierras raras (REEs).

Table 6. Some soil reference materials used for the analysis of rare-earth elements (REEs).

| Tipo | Código | Proveedor | Elementos |
|----------------------------|-----------|-----------|---|
| San Joaquin Soil | SRM-2709 | NIST | (La), (Ce), (Nd), (Sm), (Eu), (Dy) e (Yb) |
| Soil containing lead paint | SRM-2586 | NIST | La, (Nd), (Sm), (Eu), (Gd), (Tb), (Dy), (Ho), (Er) e Yb |
| Montana soil | SRM-2710 | NIST | (La), (Ce), (Nd), (Sm), (Eu), (Dy), (Ho) e (Yb) |
| Light sandy soil | BCR-142R | BCR | Ninguno |
| Sewage amended soil | BCR-143R | BCR | Ninguno |
| Calcareous soil | ERM-CC690 | BCR | La, Nd, Sm, Gd, Tb e Yb |
| Soil | IAEA-375 | IAEA | (La) e (Yb) |

Los elementos entre paréntesis son aquellos cuyos valores de concentración no son certificados.

Tabla 7. Algunos materiales de referencia para el análisis de los elementos de tierras raras (REEs) en plantas.

Table 7. Some reference materials for the analysis of rare-earth elements (REEs) in plants.

| Tipo | Especie/Variiedad | Código | Proveedor | Elementos |
|------------------|---------------------------|-----------|-----------|---|
| Aquatic plant | <i>Lagarosiphon major</i> | CRM-060 | BCR | Ninguno |
| Lichen | <i>Evernia prunastri</i> | IAEA-336 | IAEA | La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu |
| Lichen | | CRM-482 | BCR | Ninguno |
| Olive leaves | <i>Olea europaea</i> | CRM-062 | BCR | Ninguno |
| Pine needles | | SRM-1575a | NIST | (Ce) |
| Peach leaves | <i>Coronet</i> | SRM-1547 | NIST | (Ce), (Nd), (Sm), (Eu), (Gd), (La) e (Yb) |
| Sea lettuce | <i>Ulva lactuca</i> | CRM-279 | BCR | Ninguno |
| Tomato leaves | | SRM-1573a | NIST | (La), (Ce), (Sm) y (Gd) |
| Hay powder | | CRM-129 | BCR | Ninguno |
| Cotton cellulose | | IAEA-V-9 | IAEA | Ninguno |
| Apple leaves | | SRM-1515 | NIST | (La), (Ce), (Nd), (Sm), (Eu), (Gd) e (Yb) |
| Spinach leaves | | SRM-1570a | NIST | (Eu) |

Los elementos entre paréntesis son aquellos cuyos valores de concentración no son certificados.

Presentación de los resultados

Se ha mencionado que una forma de eliminar el efecto zig-zag en las concentraciones de los REEs y detectar ciertas anomalías en los elementos tales como Ce y Eu es utilizar condritas para la normalización. Estos meteoritos han sido empleados por diversos autores para cumplir el objetivo anterior (2, 19, 20, 30, 39, 40, 43, 47, 49, 90, 93, 94, 96). Algunos autores (30, 47, 50, 52, 96) reportan factores de transferencia o coeficientes de partición entre suelo y planta. Como parte del análisis estadístico de los resultados, tanto de materiales de referencia como de las muestras de suelo y planta, se encontró el uso de diversas herramientas tales como coeficiente de correlación lineal (2, 20, 38, 84, 95), coeficiente de variación (90), prueba t de Student (42, 94) con un intervalo de confianza al 95% (93), análisis cluster (64), ANOVA (92) y prueba de Tukey a $p < 0,05$.

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS

De los artículos que fueron analizados para la elaboración del presente trabajo, dos fueron seleccionados para ejemplificar el uso correcto de la estadística en datos experimentales. Cabe señalar que debido a la carencia de datos individuales no fue posible aplicar pruebas de discordancia para detectar valores desviados en las mediciones. La aplicación de estas pruebas es importante debido a que las pruebas de significancia (**F** de Fisher y **t** de Student) requieren que los datos presenten una distribución normal, sin presencia de valores desviados o discordantes (32). Las metodologías estadísticas de pruebas de discordancia y significancia se encuentran descritas en los libros de Barnett & Lewis (6) y Verma (73); actualmente se dispone de nuevos valores críticos más precisos y exactos de 33 pruebas de discordancia así como ecuaciones para calcular los valores de **t** de Student (74, 76, 77, 80, 81).

Evaluación de calidad de los datos experimentales mediante el análisis de CRM

El primer artículo analizado fue el elaborado por Xu *et al.* (93), cuyo objetivo fue estudiar la distribución de los REEs y metales pesados en el cultivo de maíz después de la aplicación de un fertilizante que contenía los REEs en su composición. Ellos utilizaron dos materiales de referencia certificados (CRM-670 y CRM-0104; tabla 5 (pág. 166) de Xu *et al.* (93)) para evaluar la exactitud del método analítico utilizado. Los autores comentaron que el CRM-670 fue usado para controlar la exactitud de su método y concluyeron que sus resultados presentaban diferencias con respecto a este CRM menores al 10%. Xu *et al.* (93) no especifican si estas diferencias eran sistemáticas. Sin embargo, el objetivo de este tipo de evaluaciones deberá ser investigar si existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados de un laboratorio con respecto a los valores aceptados o certificados. En particular, diferencias sistemáticas deberán ser evaluadas y tomadas en cuenta en cualquier interpretación posterior en los estudios experimentales.

En el presente trabajo se evalúan estadísticamente los resultados para el material CRM-670 mediante tres diferentes procedimientos: univariado, de prueba de significancia y por regresiones lineales.

Procedimiento univariado

Xu *et al.* (93) reportaron en su artículo los datos analíticos determinados y certificados de CRM-670 (media y desviación estándar). Sin embargo, en la búsqueda realizada de los valores certificados se encontró que lo que ellos reportan como desviación estándar del material certificado de referencia CRM-670 es, en realidad, el intervalo de confianza al 95% ($t_{C\bar{x}}$ (95%)) de las medias de los REEs. Al encontrarse el reporte de la certificación del material de referencia CRM-670 se tuvo acceso al número de determinaciones realizadas en dicho material para su certificación (35) y, por lo tanto, se utilizó éste para trabajar estadísticamente con los datos.

En términos estadísticos se pueden plantear dos hipótesis de la siguiente manera: hipótesis nula (H_0) "que no existen diferencias significativas entre los dos grupos de resultados (\bar{x}_x y \bar{x}_y en la tabla 8, pág. 172) para los REEs", y la hipótesis alterna (H_1) "que sí existen diferencias significativas entre los dos grupos de resultados (\bar{x}_x y \bar{x}_y en la tabla 8) para los REEs". Para ello, como primera evaluación se optó por trabajar con los datos como una muestra estadística univariada. Para obtener el arreglo univariado (\bar{x}_y / \bar{x}_x) se procedió a dividir las medias de los datos reportados por Xu *et al.* (93) entre las medias del material de referencia CRM-670 reportado por Kramer *et al.* (35) (\bar{x}_x y \bar{x}_y respectivamente) para cada uno de los REEs. Posteriormente, se obtuvo la media (\bar{x}) y la desviación estándar (s) de dicho arreglo (\bar{x}_y / \bar{x}_x) y se calculó el intervalo de confianza de la media del arreglo univariado utilizándose el valor crítico de t de Student que corresponde a dos colas (two-sided) con un nivel de confianza de 99% (IC (99%)).

Tabla 8. Medias de los datos de los REEs reportados por Kramer *et al.* (35) y Xu *et al.* (93), así como también los cálculos realizados al arreglo univariado obtenido.

Table 8. Mean values of REEs data reported by Kramer *et al.* (35) and Xu *et al.* (93), as well as calculations of univariate data array.

| Elemento | \bar{x}_x | \bar{x}_y | \bar{x}_y / \bar{x}_x | VR |
|----------|-------------|-------------|-------------------------|----|
| La | 487 | 426 | 0,87474333 | 1 |
| Ce | 987 | 914 | 0,9260385 | 1 |
| Pr | 121 | 106 | 0,87603306 | 1 |
| Nd | 473 | 441 | 0,93234672 | 1 |
| Sm | 94,2 | 95,8 | 1,01698514 | 1 |
| Eu | 23,2 | 23,7 | 1,02155172 | 1 |
| d | 97,8 | 100,2 | 1,02453988 | 1 |
| Tb | 14 | 13,6 | 0,97142857 | 1 |
| Dy | 78,9 | 71,9 | 0,9112801 | 1 |
| Ho | 15,8 | 14,5 | 0,91772152 | 1 |
| Er | 44 | 38,8 | 0,88181818 | 1 |
| Tm | 5,7 | 5,3 | 0,92982456 | 1 |
| Yb | 39,9 | 32,81 | 0,82230576 | 1 |
| Lu | 6,3 | 5,1 | 0,80952381 | 1 |
| | | \bar{x} | 0,92258149 | |
| | | s | 0,06836214 | |
| | | n | 14 | |
| | | IC (99%) | 0.867550589-0.97761239 | |

\bar{x}_x :Media del CRM-670; \bar{x}_y :Media de los datos reportados por Xu *et al.*(93); VR: Valor de referencia; \bar{x}_y / \bar{x}_x :Arreglo univariado; \bar{x} :Media del arreglo de datos univariado; s: Desviación estándar del arreglo de datos univariado; n: Número de datos del arreglo univariado; IC (99%): Intervalo de confianza de la media del arreglo univariado a un nivel de confianza de 99% utilizando un valor crítico de t de Student que corresponde a dos colas.

En esta metodología estadística se trata de evaluar si el intervalo de confianza del arreglo (\bar{x}_y / \bar{x}_x) abarca el valor de referencia de 1 en todo su conjunto. Se observa que este intervalo (IC (99%) = (0,867550589-0,97761239) no abarca el valor de referencia, siendo sistemáticamente menor a 1 (tabla 8).

Se puede concluir que la H_0 no es válida y por su parte, la H_1 se acepta al 99% de confianza. En otras palabras, los valores de los REEs determinados por Xu *et al.*(93) están subestimados con respecto al valor certificado de referencia en CRM-670. Para que no se hubieran presentado las diferencias sistemáticas en los datos de este laboratorio, el intervalo de confianza de 99% debió de haber incluido el valor de referencia del arreglo univariado (el valor de 1 en la tabla 8). En términos analíticos se puede concluir que el procedimiento experimental utilizado por Xu *et al.* (93) proporcionó valores de concentración de los REEs más bajos que los esperados. Por lo tanto, las diferencias del 10% mencionadas por estos autores representan una deficiencia seria de su procedimiento analítico.

Procedimiento de pruebas de significancia

Como se mencionó anteriormente, Xu *et al.* (93) reportaron erróneamente los intervalos de confianza de 95% (tabla 9, pág. 174) determinados por Kramer *et al.* (35) como si fueran las desviaciones estándar del material certificado (CRM-670), por lo que fue necesario calcular éstas para todos los REEs. El procedimiento consistió en obtener el valor crítico de la distribución *t* de Student (tabla A1 del libro de Verma (73), pág. 160) que corresponde a una cola (one-sided) y a dos colas (two-sided) a un nivel de confianza de 95% ($VC_t 95\%_{(one-sided)}$ y $VC_t 95\%_{(two-sided)}$ en la tabla 9, respectivamente). Es muy probable que Kramer *et al.* (35) hayan utilizado valores de *t* de Student que corresponden a dos colas; sin embargo, se decidió cubrir todas las posibilidades (one-sided y two-sided).

Estos valores críticos fueron utilizados para obtener la desviación estándar a partir del intervalo de confianza de 95% con el valor crítico de *t* de Student que corresponde a una cola ($s_{x(one-sided)}$) y a dos colas ($s_{x(two-sided)}$) mediante la ecuación 1.

$$s = \left[IC(95\%) \frac{\sqrt{n}}{t(n-1)} \right] \quad (1)$$

Posteriormente, se procedió a calcular las varianzas a partir de las desviaciones estándar calculadas ($s_{x(one-sided)}^2$ y $s_{x(two-sided)}^2$) y la de los datos reportados por Xu *et al.* (93) (s_y^2).

La segunda manera estadística de evaluar el uso de CRM para control de calidad fue mediante pruebas de significancia. Los datos analizado por Xu *et al.* (93) y los certificados para uno de los REEs fueron sometidos a pruebas de significancia (*F* de Fisher y *t* de Student) bajo las siguientes hipótesis.

Para la prueba de la relación *F* de Fisher que corresponde a una cola (one-sided), la hipótesis nula H_0 es: "la varianza de una muestra (valores certificados o determinados) para cada uno de los REEs no es mayor que o menor que la varianza de la otra muestra (valores determinados o certificados)" y la hipótesis alterna H_1 que: "la varianza de una muestra (valores certificados o determinados) para cada uno de los REEs es mayor que o menor que la varianza de la otra muestra (valores determinados o certificados)".

Para la prueba *t* de Student que corresponde a una cola (one-sided) la hipótesis nula H_0 es que: "la media de una muestra (valores certificados o determinados) para cada uno de los REEs no es mayor que o menor que la media de la otra muestra (valores determinados o certificados)" y la hipótesis alterna H_1 que: "la media de una muestra (valores certificados o determinados) para cada uno de los REEs si es mayor que o menor que la media de la otra muestra (valores determinados o certificados)".

Tabla 9. Valores del contenido de los REEs en el material certificado CRM-670 (35) y obtenidos por Xu *et al.* (93), así como también del cálculo de las desviaciones estándar utilizando valores críticos de *t* de Student que corresponden a una y dos colas del CRM-670 y las varianzas para cada elemento para ambos grupos de datos.

Table 9. REE concentration data of the certified material CRM-670 (35) and those of Xu *et al.* (93), as well as the calculation of standard deviations of CRM-670 using one- and two-sided critical values of Student *t* distribution and of variances for each element for both data sets.

| Elemento | \bar{x}_x | $IC_x(95\%)$ | n_x | VC, 95% (one-sided) | VC, 95% (two-sided) | S_x (one-sided) | S_x (two-sided) | s_x^2 (one-sided) | s_x^2 (two-sided) | \bar{x}_y | S_y | s_y^2 | n_y | DETERMINADOS (y) | |
|----------|-------------|--------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------|-------|---------|-------|------------------|------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | CRM-670 (x) | DETERMINADOS (y) |
| La | 487 | 20 | 10 | 1,833 | 2,262 | 34,5038479 | 27,96001468 | 1190,51552 | 781,7624208 | 426 | 6 | 36 | 4 | | |
| Ce | 987 | 36 | 9 | 1,86 | 2,306 | 58,06451613 | 46,83434519 | 3371,488033 | 2193,455889 | 914 | 9 | 81 | 4 | | |
| Pr | 121 | 8 | 6 | 2,015 | 2,571 | 9,725021311 | 7,621905073 | 94,57603951 | 58,09343694 | 106 | 2 | 4 | 4 | | |
| Nd | 473 | 15 | 7 | 1,943 | 2,447 | 20,42525459 | 16,2183366 | 417,191025 | 263,0344421 | 441 | 8 | 64 | 4 | | |
| Sm | 94,2 | 6,2 | 9 | 1,86 | 2,306 | 10 | 8,065915004 | 100 | 65,05898486 | 95,8 | 1,4 | 1,96 | 4 | | |
| Eu | 23,2 | 1,4 | 9 | 1,86 | 2,306 | 2,258064516 | 1,821335646 | 5,098855359 | 3,317263536 | 23,7 | 1 | 1 | 4 | | |
| Gd | 97,8 | 7,4 | 6 | 2,015 | 2,571 | 8,995644713 | 7,050262192 | 80,9216238 | 49,70619698 | 100,2 | 10,1 | 102,01 | 4 | | |
| Tb | 14 | 1,1 | 7 | 1,943 | 2,447 | 1,497852003 | 1,189344684 | 2,243560623 | 1,414540778 | 13,6 | 0,3 | 0,09 | 4 | | |
| Dy | 78,9 | 6,3 | 7 | 1,943 | 2,447 | 8,578606927 | 6,811701373 | 73,59249681 | 46,39927559 | 71,9 | 1,2 | 1,44 | 4 | | |
| Ho | 15,8 | 1,8 | 6 | 2,015 | 2,571 | 2,188129795 | 1,714928641 | 4,787912 | 2,940980245 | 14,5 | 0,2 | 0,04 | 4 | | |
| Er | 44 | 2,7 | 7 | 1,943 | 2,447 | 3,676545826 | 2,919300588 | 13,51698921 | 8,522315926 | 38,8 | 0,9 | 0,81 | 4 | | |
| Tm | 5,7 | 0,6 | 5 | 2,132 | 2,776 | 0,629287423 | 0,483299995 | 0,396002661 | 0,233578885 | 5,3 | 0,2 | 0,04 | 4 | | |
| Yb | 39,9 | 3 | 8 | 1,895 | 2,365 | 4,477721042 | 3,587856818 | 20,04998573 | 12,87271655 | 32,81 | 2 | 4 | 4 | | |
| Lu | 6,3 | 0,5 | 7 | 1,943 | 2,447 | 0,68084182 | 0,54061122 | 0,463545583 | 0,292260491 | 5,1 | 0,1 | 0,01 | 4 | | |

\bar{x}_x : Media del CRM-670; $IC_x(95\%)$: intervalo de confianza de 95% del CRM-670; n_x : Número de datos del CRM-670; VC, 95% (one-sided): Valor crítico de *t* de Student que corresponde a una cola para un nivel de confianza de 95%; VC, 95% (two-sided): Valor crítico de *t* de Student que corresponde a dos colas para un nivel de confianza de 95%; S_x (one-sided): Desviación estándar calculada del CRM-670 a partir del VC₁ (one-sided); S_x (two-sided): Desviación estándar calculada del CRM-670 a partir del VC₁ (two-sided); s_x^2 (one-sided): Varianza obtenida con la desviación estándar calculada del CRM-670 a partir del VC₁ (one-sided); s_x^2 (two-sided): Varianza obtenida con la desviación estándar calculada del CRM-670 a partir del VC₁ (two-sided); \bar{x}_y : Media de los datos reportados por Xu *et al.* (93); s_y : Desviación estándar de los datos reportados por Xu *et al.* (93); s_y^2 : Varianza de los datos reportados por Xu *et al.* (93); n_y : Número de datos reportados por Xu *et al.* (93).

Para la prueba de la relación **F** de Fisher que corresponde a dos colas (two-sided), la hipótesis nula H_0 es: "las varianzas de las dos muestras (valores certificados y determinados) para cada uno de los REEs son iguales" y la hipótesis alterna H_1 que: "las varianzas de las dos muestras para cada uno de los REEs son diferentes". Para la prueba **t** de Student que corresponde a dos colas (two-sided) la hipótesis nula H_0 es que: "las medias de las dos muestras para cada uno de los REEs son iguales" y la hipótesis alterna H_1 que: "las medias de las dos muestras para cada uno de los REEs son diferentes".

Se procedió a calcular la prueba de la relación **F** de Fisher ($F(s_{\text{one-sided}})$) mediante la fórmula $F = s_{x \text{ (one-sided)}}^2 / s_y^2$ si se cumplía con la condición de que $s_{x \text{ (one-sided)}}^2$ fuese mayor o igual que s_y^2 . De lo contrario, se utilizó $F = s_y^2 / s_{x \text{ (one-sided)}}^2$ si $s_{x \text{ (one-sided)}}^2$ era menor o igual que s_y^2 . Se siguió el mismo procedimiento y las mismas condiciones para obtener $F(s_{\text{two-sided}})$; la diferencia radicó en que en vez de utilizar $s_{x \text{ (one-sided)}}^2$ fue utilizada $s_{x \text{ (two-sided)}}^2$ en la fórmula.

Dichos resultados ($F(s_{\text{one-sided}})$ y $F(s_{\text{two-sided}})$) fueron comparados con los valores críticos de **F** de Fisher para un 95% y 99% de confianza ($VC_F(95\%)$ y $VC_F(99\%)$ en la tabla 10 (pág. 176), obtenidos del libro de Verma (73), págs. 161 y 162, respectivamente) y lograr de este modo, si la hipótesis nula $H_{0 \text{ (one-sided)}}$ (para el resultado de estadístico $F_{s \text{ (one-sided)}}$) y $H_{0 \text{ (two-sided)}}$ (para el resultado de estadístico $F_{s \text{ (two-sided)}}$) eran aceptadas o rechazadas a los dos niveles de confianza anteriormente mencionados.

La H_0 es aceptada para los elementos: Eu, Gd e Yb a un nivel de confianza de 95% utilizando un valor crítico correspondiente a una cola, es decir que las varianzas de cada uno de estos elementos en el material determinado no es mayor o menor que el valor correspondiente al mismo elemento en el material certificado. Utilizando el nivel crítico que corresponde a dos colas al mismo nivel de confianza se concluye que la hipótesis nula es aceptada para todos los elementos anteriores además del Nd y Tm (tabla 10, pág. 176); en otras palabras, las varianzas de las dos muestras (valores certificados y determinados) para cada REEs son iguales.

A un nivel de confianza de 99% utilizando un valor crítico que corresponde a una cola, se aceptó la H_0 para los elementos: Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm e Yb y a dos colas todos los anteriores además de La y Ce (tabla 10). Las conclusiones desde el punto de vista estadístico son las mismas que en el caso anterior.

En el cálculo de la prueba de **t** de Student se consideró que, si en el estadístico anterior (F de Fisher), la $H_{0 \text{ (one-sided)}}$ y/o $H_{0 \text{ (two-sided)}}$ a los dos niveles de confianza calculados (95% y 99%) fue aceptada, se procedió a calcular el valor de la desviación estándar combinada ($s_{c \text{ (one-sided)}}$ y $s_{c \text{ (two-sided)}}$), en la tabla 11 (pág. 177) y tabla 12 (pág. 178) y el estadístico de **t** de Student ($t_{a \text{ (one-sided)}}$ y $t_{a \text{ (two-sided)}}$), en las tablas 11 y 12) con las ecuaciones 2 y 3, respectivamente (pág. 179).

Tabla 10. Resultados obtenidos de la prueba de la relación **F** aplicada a los datos del material de referencia CRM-670 reportados por Kramer *et al.* (35) y Xu *et al.* (93).
Table 10. Results of Fisher **F** test applied to the data of reference material CRM-670 reported by Kramer *et al.* (35) and Xu *et al.* (93).

| E | F(s _{one-sided}) | F(s _{two-sided}) | VC _F (95%) | H ₀ (one-sided) | H ₀ (two-sided) | VC _F (99%) | H ₀ (one-sided) | H ₀ (two-sided) |
|----|----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| La | 33,06987556 | 21,7156228 | 8,81 | R | R | 27,34 | R | A |
| Ce | 41,62330905 | 27,07970233 | 8,85 | R | R | 27,5 | R | A |
| Pr | 23,64400988 | 14,52335923 | 9,12 | R | R | 28,24 | A | A |
| Nd | 6,518609766 | 4,109913159 | 8,94 | R | A | 27,91 | A | A |
| Sm | 51,02040816 | 33,19335962 | 8,85 | R | R | 27,5 | R | R |
| Eu | 5,098855359 | 3,317263536 | 8,85 | A | A | 27,5 | A | A |
| Gd | 1,260602484 | 2,052259199 | 5,41 | A | A | 28,24 | A | A |
| Tb | 24,92845137 | 15,71711975 | 8,94 | R | R | 27,91 | A | A |
| Dy | 51,10590056 | 32,22171916 | 8,94 | R | R | 27,91 | R | R |
| Ho | 119,6978 | 73,52450613 | 9,01 | R | R | 28,24 | R | R |
| Er | 16,687641 | 10,52137769 | 8,94 | R | R | 27,91 | A | A |
| Tm | 9,900066528 | 5,839472132 | 9,12 | R | A | 28,71 | A | A |
| Yb | 5,012496432 | 3,218179136 | 8,89 | A | A | 27,67 | A | A |
| Lu | 46,35455834 | 29,22604913 | 8,94 | R | R | 27,91 | R | R |

E: Elemento; F(s_{one-sided}); Resultado del estadístico de la relación **F** de Fisher utilizando la s_x calculada del CRM-670 a partir del VC, 95% (s_{two-sided}); F(s_{two-sided}): Resultado del estadístico de la relación **F** de Fisher utilizando la s_x calculada del CRM-670 a partir del VC, 95% (s_{one-sided}); VC_F(95%); Valor crítico de **F** a un nivel de confianza de 95%; H₀(one-sided): Hipótesis nula correspondiente al resultado de F(s_{one-sided}) comparados con el VC_F(95%); A: Hipótesis nula aceptada; R: Hipótesis nula rechazada; H₀(two-sided): Hipótesis nula correspondiente a F(s_{two-sided}) comparados con el VC_F(95%); VC_F(99%); Valor crítico de **F** a un nivel de confianza de 99%; H₀(one-sided): Hipótesis nula correspondiente a F(s_{one-sided}) comparados con el VC_F(99%); H₀(two-sided): Hipótesis nula correspondiente al resultado de F(s_{two-sided}) comparados con el VC_F(99%).

Tabla 11. Resultados obtenidos de la prueba *t* de Student aplicada a los datos del material de referencia CRM-670 reportados por Kramer *et al.* (35) y Xu *et al.* (93) y cuyas hipótesis nulas fueron aceptadas y rechazadas al ser comparadas con un valor crítico a un nivel de confianza de 95% en el estadístico de la relación *F* de Fisher.

Table 11. Results of Student *t* test applied to the data of reference material CRM-670 reported by Kramer *et al.* (35) and Xu *et al.* (93) and null hypotheses were either accepted or rejected after the comparison with the critical value at 95% confidence level for Fisher *F* test.

| E | S_c (one-sided) | S_c (two-sided) | t_a (one-sided) | t_a (two-sided) | v | VC_1 (95% one-sided) | VC_2 (95% two-sided) | t_b (one-sided) | t_b (two-sided) | Y (one-sided) | Y (two-sided) | VC_{calc} (95% one-sided) | VC_{calc} (95% two-sided) | H_0 (one-sided) | H_0 (two-sided) |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| La | | | | | | | | 5,390603783 | 6,532272353 | 10,23668251 | 10,76355456 | 1,80259989 | 2,195319293 | R | R |
| Ce | | | | | | | | 3,673680726 | 4,493117518 | 8,819552831 | 9,214993031 | 1,833667612 | 2,246433255 | R | R |
| Pr | | | | | | | | 3,663697594 | 4,589444305 | 5,616856447 | 5,97984155 | 1,966524133 | 2,447597495 | R | R |
| Nd | 17,30493234 | 14,02460795 | 2,950276675 | 3,640339783 | 9 | 1,833 | 2,262 | 0,469753678 | 0,5759898253 | 8,676162513 | 9,01090454 | 1,837387354 | 2,254518233 | A | A |
| Sm | | | | | | | | | | | | | | A | A |
| Eu | 1,995240766 | 1,638683182 | 0,417017489 | 0,507755436 | 11 | 1,796 | 2,201 | | | | | | | A | A |
| Gd | 9,42495437 | 8,325870712 | 0,39449146 | 0,446567589 | 8 | 1,860 | 2,306 | | | | | | | A | A |
| Tb | | | | | | | | 0,682979154 | 0,844067362 | 6,804908478 | 7,231210752 | 1,9012526 | 2,345974556 | A | A |
| Dy | | | | | | | | 2,122848863 | 2,647933362 | 6,402931193 | 6,630317576 | 1,920307231 | 2,38928789 | R | R |
| Ho | | | | | | | | 1,446244144 | 1,838177345 | 5,124759466 | 5,202485763 | 2,003849965 | 2,540400903 | A | A |
| Er | | | | | | | | 3,560058848 | 4,363763469 | 7,16676987 | 7,734003783 | 1,866099796 | 2,315478971 | R | R |
| Tm | 0,388093424 | | | 1,536446528 | 7 | | 2,365 | 1,339295065 | | 4,968256859 | | 2,017543749 | | A | A |
| Yb | 3,903202533 | 3,195450138 | 2,966262043 | 3,62325213 | 10 | 1,812 | 2,228 | | | | | | | R | R |
| Lu | | | | | | | | 4,577592725 | 5,704495657 | 6,443214992 | 6,682062147 | 1,918278595 | 2,384428888 | R | R |

E: Elemento; S_c (one-sided): Desviación estándar combinada calculada utilizando la $S_{X(1)(one-sided)}$; S_c (two-sided): Desviación estándar combinada calculada utilizando la $S_{X(2)(two-sided)}$; t_a (one-sided): Resultado del estadístico *t* de Student utilizando la $S_{X(1)(one-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue aceptada; t_a (two-sided): Resultado del estadístico *t* de Student utilizando la $S_{X(2)(two-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue aceptada; *v*: Grados de libertad; VC_1 (95% one-sided): Valor crítico de *t* de Student que corresponde a una cola para un nivel de confianza de 95%; VC_2 (95% two-sided): Valor crítico de *t* de Student que corresponde a dos colas para un nivel de confianza de 95%; t_b (one-sided): Resultado del estadístico *t* de Student utilizando la $S_{X(1)(one-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue rechazada; t_b (two-sided): Resultado del estadístico *t* de Student utilizando la $S_{X(2)(two-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue rechazada; *v*: Grados de libertad calculados utilizando la $S_{X(1)(one-sided)}$ del CRM-670 y la $S_{X(2)(two-sided)}$ del CRM-670 en el estadístico *F* fue rechazada; $V_{(one-sided)}$: Grados de libertad calculados utilizando la $S_{X(1)(one-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue rechazada; $V_{(two-sided)}$: Grados de libertad calculados utilizando la $S_{X(2)(two-sided)}$ del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico *F* fue rechazada; $VC_{1(calc)}$ (95% one-sided): Valor crítico calculado de *t* de Student correspondiente a una cola para un nivel de confianza de 95% utilizado para comparar con $t_{b(one-sided)}$; $VC_{2(calc)}$ (95% two-sided): Valor crítico calculado de *t* de Student que corresponde a dos colas para un nivel de confianza de 95% utilizado para comparar con $t_{b(two-sided)}$; H_1 : Hipótesis nula correspondiente a $t_{a(one-sided)}$ comparados con el VC_1 (95% one-sided) y VC_2 (95% one-sided) según corresponda; H_0 (one-sided): Hipótesis nula correspondiente a $t_{a(two-sided)}$ y $t_{b(one-sided)}$ comparados con el VC_1 (95% one-sided) y VC_2 (95% one-sided) según corresponda; H_0 (two-sided): Hipótesis nula correspondiente a $t_{a(two-sided)}$ y $t_{b(two-sided)}$ comparados con el VC_1 (95% two-sided) y VC_2 (95% two-sided) según corresponda; A: Hipótesis nula aceptada; R: Hipótesis nula rechazada.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la prueba **t** de Student aplicada a los datos del material de referencia CRM-670 reportados por Kramer *et al.* (35) y Xu *et al.* (93), y cuyas hipótesis nulas fueron aceptadas y rechazadas al ser comparadas con un valor crítico a un nivel de confianza de 99% en el estadístico **F** de Fisher.

Table 12. Results of Student **t**-test applied to the data of the reference material CRM-670 reported by Kramer *et al.* (35) and Xu *et al.* (93) and null hypotheses were either accepted or rejected after the comparison with the critical value at 99% confidence level for Fisher **F** test.

| E | s_c (one-sided) | s_c (two-sided) | t_{α} (one-sided) | t_{α} (two-sided) | v | VC_1 (99%) (one-sided) | VC_2 (99%) (two-sided) | t_{b_1} (one-sided) | t_{b_1} (two-sided) | v (one-sided) | v (two-sided) | VC_1 (99%) (one-sided) | VC_2 (99%) (two-sided) | H_0 (one-sided) | H_0 (two-sided) |
|----|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| La | 24,39921752 | 4,225906793 | 12 | 3,055 | 5,390603783 | 10,23688251 | 2,738710848 | R | R | R | R | R | R | R | R |
| Ce | 40,21606092 | 3,02066737 | 11 | 3,106 | 3,673680726 | 8,819552831 | 2,824504691 | R | R | R | R | R | R | R | R |
| Pr | 7,785244035 | 6,148853396 | 2,984864697 | 3,779224935 | 8 | 2,896 | 3,355 | R | R | R | R | R | R | R | R |
| Nd | 17,30493234 | 14,02460795 | 2,950276675 | 3,640339783 | 9 | 2,821 | 3,25 | R | R | R | R | R | R | R | R |
| Sm | 1,995240766 | 1,638683182 | 0,417017489 | 0,507755436 | 11 | 2,718 | 3,106 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Eu | 9,42495437 | 8,325870712 | 0,39449146 | 0,446567589 | 8 | 2,896 | 3,355 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Gd | 1,23519516 | 0,986421403 | 0,516662669 | 0,646964093 | 9 | 2,821 | 3,25 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Dy | 2,122848863 | 2,647933362 | 1,838177345 | 5,124759466 | 6,402931193 | 6,60317576 | 3,07521241 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Ho | 1,446244144 | 4,577592725 | 5,704495657 | 6,443214992 | 6,692062147 | 3,331500898 | 3,955045744 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Er | 3,046526898 | 2,439578642 | 2,723209164 | 3,400722495 | 9 | 2,821 | 3,25 | A | R | R | R | R | R | R | R |
| Tm | 0,493386352 | 0,388093424 | 1,20655551 | 1,538446528 | 7 | 2,998 | 3,499 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Yb | 3,903202533 | 3,195450138 | 2,966262043 | 3,62325213 | 10 | 2,764 | 3,169 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Lu | | | | | | | | | | | | | | | |

E: Elemento; s_c (one-sided); s_c (two-sided): Desviación estándar combinada calculada utilizando la $s_{X(1)}$ (one-sided) y $s_{X(2)}$ (two-sided); t_{α} (one-sided); t_{α} (two-sided): Resultado del estadístico **t** de Student utilizando la $s_{X(1)}$ (one-sided) y $s_{X(2)}$ (two-sided) y $s_{X(1)}$ (one-sided) y $s_{X(2)}$ (two-sided); v (one-sided); v (two-sided): Grados de libertad; VC_1 (99% one-sided); VC_2 (99% one-sided): Valor crítico de **t** de Student que corresponde a un nivel de confianza de 99%; VC_1 (99% two-sided); VC_2 (99% two-sided): Valor crítico de **t** de Student que corresponde a dos colas para un nivel de confianza de 99%; t_{b_1} (one-sided); t_{b_1} (two-sided): Resultado del estadístico **t** de Student utilizando la $s_{X(1)}$ (one-sided) del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico **F** fue rechazada; t_{b_2} (one-sided); t_{b_2} (two-sided): Resultado del estadístico **t** de Student utilizando la $s_{X(2)}$ (one-sided) del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico **F** fue rechazada; v (one-sided); v (two-sided): Grados de libertad calculados utilizando la $s_{X(1)}$ (one-sided) del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico **F** fue rechazada; v (one-sided); v (two-sided): Grados de libertad calculados utilizando la $s_{X(2)}$ (one-sided) del CRM-670 y cuya hipótesis nula en el estadístico **F** fue rechazada; VC_1 (99% one-sided); VC_2 (99% one-sided): Valor crítico calculado de **t** de Student correspondiente a una cola para un nivel de confianza de 99% utilizado para comparar con t_{b_1} (one-sided); VC_1 (99% two-sided); VC_2 (99% two-sided): Valor crítico calculado de **t** de Student que corresponde a dos colas para un nivel de confianza de 99% utilizado para comparar con t_{b_2} (two-sided); H_0 (one-sided); H_0 (two-sided): Hipótesis nula correspondiente a t_{b_1} (one-sided) y t_{b_2} (two-sided) comparados con el VC_1 (99% one-sided) y VC_2 (99% one-sided) según corresponda; H_0 (one-sided); H_0 (two-sided): Hipótesis nula correspondiente a t_{b_1} (one-sided) y t_{b_2} (two-sided) comparados con el VC_1 (99% one-sided) y VC_2 (99% one-sided) según corresponda; A: Hipótesis nula aceptada; R: Hipótesis nula rechazada.

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_x - 1)s_x^2 + (n_y - 1)s_y^2}{(n_x + n_y - 2)}} \quad (2)$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{s \sqrt{\left(\frac{1}{n_x} + \frac{1}{n_y}\right)}} \quad (3)$$

Posteriormente, se calcularon los grados de libertad v ($n_x + n_y - 2$) y los valores críticos de t a una y dos colas a un 95% de confianza ($VC_{t(95\% \text{ one-sided})}$ y $VC_{t(95\% \text{ two-sided})}$) en la tabla 11 (pág. 177), obtenidos del libro de Verma (73), pág. 160). Los valores de $t_{a(\text{one-sided})}$ y $t_{a(\text{two-sided})}$, fueron comparados con éstos para determinar si la hipótesis nula para este estadístico era aceptada o rechazada ($H_{0(\text{one-sided})}$ y $H_{0(\text{two-sided})}$, en la tabla 11) a un nivel de 95% de confianza.

En la tabla 12 (pág. 178), se presentan los resultados obtenidos con el procedimiento anterior, pero para aquellos elementos cuya hipótesis nula fue aceptada en el estadístico F ($H_{0(\text{one-sided})}$ y $H_{0(\text{two-sided})}$ en la tabla 10, pág. 176) a un nivel de confianza de 99%. Cuando la $H_{0(\text{one-sided})}$ y/o $H_{0(\text{two-sided})}$ a los dos niveles de confianza calculados (95% y 99%) fue rechazada en el estadístico F de Fisher, se obtuvo el valor de t de Student ($t_{b(\text{one-sided})}$ y $t_{b(\text{two-sided})}$, en las tablas 11 y 12) con la ecuación 4.

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{\left(\frac{s_x^2}{n_x} + \frac{s_y^2}{n_y}\right)}} \quad (4)$$

En este caso, los grados de libertad ($v_{(\text{one-sided})}$ y $v_{(\text{two-sided})}$, en las tablas 11 y 12) fueron calculados utilizando la ecuación 5.

$$v = \frac{\left(\frac{s_x^2}{n_x} + \frac{s_y^2}{n_y}\right)^2}{\left(\frac{s_x^4}{n_x^2(n_x - 1)} + \frac{s_y^4}{n_y^2(n_y - 1)}\right)} \quad (5)$$

Los valores de $v_{(\text{one-sided})}$ y $v_{(\text{two-sided})}$ obtenidos fueron sustituidos en la ecuación 6 para determinar de este modo el valor crítico calculado de t de Student a un 95% y 99% de confianza que corresponden a una y dos colas ($VC_{t_{\text{calc}}(95\% \text{ one-sided})}$ y $VC_{t_{\text{calc}}(95\% \text{ two-sided})}$, en la tabla 11 y $VC_{t_{\text{calc}}(99\% \text{ one-sided})}$ y $VC_{t_{\text{calc}}(99\% \text{ two-sided})}$ en la tabla 12) en las cuales los valores de I (intercepto), F_1 , F_2 , F_3 , F_4 y F_5 fueron tomados de Verma (74).

$$VC_{\text{calc}} = I + F_1(\ln(\ln(v))) + F_2(\ln(\ln(v))^2) + F_3(\ln(\ln(v))^3) + F_4(\ln(\ln(v))^4) + F_5(\ln(\ln(v))^5) \quad (6)$$

Los valores de $t_{b(1\text{-sided})}$ y $t_{b(2\text{-sided})}$ fueron comparados con los valores críticos de t de Student calculados $VC_{t\text{ calc}}(95\%_{\text{one-sided}})$ y $VC_{t\text{ calc}}(95\%_{\text{two-sided}})$ respectivamente, para aceptar o rechazar la hipótesis nula ($H_{0(\text{one-sided})}$ y $H_{0(\text{two-sided})}$), ver tabla 11, pág. 177). Además, los valores de $t_{b(1\text{-sided})}$ y $t_{b(2\text{-sided})}$ calculados para un intervalo de confianza de 99% que corresponden a una y dos colas fueron comparados con los valores críticos de t de Student calculados $VC_{t\text{ calc}}(99\%_{\text{one-sided}})$ y $VC_{t\text{ calc}}(99\%_{\text{two-sided}})$, respectivamente, para aceptar o rechazar la hipótesis nula ($H_{0(\text{one-sided})}$ y $H_{0(\text{two-sided})}$), ver tabla 12).

Se reitera que en la tabla 11 (pág. 177) se presentan los resultados del estadístico t de Student aplicados a las hipótesis nulas ($H_{0(\text{one-sided})}$ y $H_{0(\text{two-sided})}$ en la tabla 10) que fueron aceptadas o rechazadas cuando se comparó el resultado del estadístico F de Fisher con el valor crítico a un nivel de confianza de 95% ($VC_F(95\%)$ en la tabla 10) y en la tabla 12, los que se compararon con el valor crítico a un nivel de confianza de 99% ($VC_F(99\%)$ en la tabla 10, pág. 176).

Al analizar los resultados obtenidos se puede observar que existen algunos casos en los cuales la hipótesis nula es rechazada. Lo anterior indica que basado en $H_{0(\text{two-sided})}$ para ambos niveles de confianza (95% y 99%, ver tabla 11, pág. 177 y tabla 12, pág. 178), existe estadísticamente una diferencia significativa entre el valor de la media obtenido de dicho elemento y el valor de referencia de éste obtenido por Kramer *et al.* (35). Principalmente en las tierras raras ligeras se encontró diferencia estadísticamente significativa a un nivel de confianza de 95%; sin embargo, también en elementos tales como: Dy, Ho, Er, Yb y Lu. A un nivel de confianza de 99% se encontró que existe una diferencia estadísticamente significativa nuevamente en tierras raras ligeras, además del Yb y Lu.

Para la $H_{0(\text{one-sided})}$ a un nivel de confianza de 95% se presentan valores por encima o por debajo del valor certificado principalmente en las tierras raras ligeras así como también en los elementos Dy, Er y Tm y a un nivel de confianza de 99% en los elementos La, Pr, Nd, Yb y Lu (tablas 11 y 12). Por lo tanto, estadísticamente se ha comprobado nuevamente que la calibración del método para algunos elementos se encuentra realizada con una serie de errores de tipo sistemático.

Procedimiento por regresiones lineales

Los datos fueron analizados con ayuda del programa OYNYL, el cual es un software especializado en el análisis de regresión lineal ordinaria y ponderada (78). Los datos de entrada para el programa fueron: los números de datos n_x y n_y , las medias (\bar{X}_x y \bar{X}_y) y las desviaciones estándar ($s_{x(\text{two-sided})}$ y s_y) de los resultados reportados por Kramer *et al.* (35) y por Xu *et al.* (93), respectivamente.

Con el programa se obtuvieron los valores del intercepto (a), el error del intercepto (s_a), la pendiente (b), el error de la pendiente (s_b) y el coeficiente de correlación (r) para los dos tipos de regresiones utilizadas. Adicionalmente, fueron calculados los intervalos de confianza del intercepto ($IC_a(99\%)$) y de la pendiente ($IC_b(99\%)$) utilizándose un valor crítico de t de Student a un nivel de confianza de 99% que corresponde a dos colas para ambas regresiones (ecuaciones 7 y 8).

$$\{ b - (t_{(n-2)}s_b) \} \{ b + (t_{(n-2)}s_b) \}; \quad (7) \quad \{ a - (t_{(n-2)}s_a) \} \{ a + (t_{(n-2)}s_a) \}; \quad (8)$$

Los resultados obtenidos por el programa OYNYL para los dos tipos de regresiones: regresión lineal ordinaria (RLO) y regresión lineal ponderada basada en el método de New York (RLP-NY) se presentan en la tabla 13 (pág. 182). Se observa que, en general, las correlaciones son estadísticamente válidas a un nivel de confianza de 99% (r es cercano a 1, para grados de libertad de 12; en Verma (73)). Al calcular el intervalo de confianza del intercepto, (IC_a (99%)), en la tabla 13) para la RLO, éste es muy amplio, pero sí abarca el valor de cero. En el caso de la RLP-NY, éste no abarca el valor de cero. Por otro lado, los intervalos de confianza de las pendientes (IC_b (99%)), en la tabla 13) para ambas regresiones, no abarcan el valor de 1: son menores a este valor. Todo esto confirma la conclusión de la evaluación anterior en el sentido de que existe una subvaloración de los datos de concentración de los REEs en su conjunto obtenidos por Xu *et al.* (93) que son sistemáticamente menores a los datos del material certificado CRM-670 reportados por Kramer *et al.* (35).

Evaluación de diferencias en plantas de un sitio afectado por fertilizantes con uno de control

El segundo artículo analizado fue el elaborado por Pantelica *et al.* (53) quienes reportan las concentraciones de los REEs encontradas en diversos cultivos que han crecido dentro de un área control (Bucharest) y otros que lo hicieron alrededor de una planta que elabora fertilizante fosfatado en Rumania (Turnu).

De los elementos que ellos reportaron, se eligió el Ce y Eu por encontrarse más valores determinados en cada uno de los dos sitios. Se obtuvo la media, desviación estándar y la varianza de estos elementos en los dos sitios, sin importar de qué planta se tratase. Se aplicaron la prueba de relación **F** de Fisher y de **t** de Student, bajo las mismas hipótesis que en el "procedimiento de pruebas de significancia" (pág. 173) a dos colas para ambas pruebas. Los resultados de los cálculos se encuentran en la tabla 14 (pág. 182).

No se encontró una diferencia estadísticamente significativa a un nivel de confianza de 99% en las varianzas de los resultados obtenidos de plantas en los dos sitios donde fueron tomadas las muestras. Esto se hace evidente al observar que los resultados de **F** para Ce (1,75191954) y Eu (2,17590758) son respectivamente menores a los valores críticos (7,46 y 8,10) para un nivel de confianza de 99% que corresponde a dos colas (VC_F (99%)). Por otra parte, sí se encontró que las medias de Ce y Eu son diferentes a un nivel de confianza de 99% dado que los valores de **t** son mayores que los valores críticos respectivos. Lo anterior indica que el sitio en el cual se ubica la planta productora de fertilizante probablemente está influyendo en la concentración de los REEs en las plantas.

El ejemplo anterior tuvo por objetivo mostrar la forma estadística correcta de decir que existe una diferencia entre sitios y/o plantas que crecen en esos sitios, siendo una práctica que se recomienda hacer al momento de reportar resultados y formular conclusiones.

Tabla 13. Resultados de la regresión lineal ordinaria, la regresión lineal ponderada (método de New York) e intervalos de confianza del intercepto y pendiente de ambas regresiones efectuadas a los datos obtenidos por Kramer *et al.* (35) y Xu *et al.* (93) mediante el programa OYNYL.

Table 13. Results of ordinary linear regression, weighted linear regression (New York method) and confidence intervals of the intercept and slope of both regressions performed on data obtained by Kramer *et al.* (35) and Xu *et al.* (93) using OYNYL computer program.

| Tipo de regresión | n | a | s _a | b | s _b | r | IC _a (99%) | IC _b (99%) |
|-------------------|----|--------|----------------|--------|----------------|--------|-------------------------|-----------------------|
| RLO | 14 | 0,181 | 2,599 | 0,919 | 0,007996 | 0,9995 | (-7,758945)-8,120945 | 0,89457222-0,94342778 |
| RLP (NY) | 14 | -8,441 | 0,3712 | 0,9261 | 0,02031 | 0,9995 | -9,5750016-(-7,3069884) | 0,86405295-0,98814705 |

RLO: Regresión lineal ordinaria; RLP (NY): Regresión lineal ponderada (método de New York); n: Número de datos; a: Intercepto; s_a: Error del intercepto; b: Pendiente; s_b: Error de la pendiente; r: Coeficiente de correlación; IC_a (99%): Intervalos de confianza del intercepto (a) para un nivel de confianza del 99% utilizando un valor crítico de t de Student que corresponde a dos colas; IC_b (99%): Intervalos de confianza de la pendiente (b) para un nivel de confianza del 99% utilizando un valor crítico de t de Student que corresponde dos colas.

Tabla 14. Resultados analíticos de diversas muestras de plantas recolectadas en dos sitios diferentes: uno con alto contenido probable de los REEs (Turnu) y otro control (Bucharest), obtenidos por Pantelica *et al.* (53) y del cálculo de la varianza para los elementos de Ce y Eu y resultados de la Prueba de relación F y de la prueba t de Student aplicadas a los datos.

Table 14. Analytical results of various plant samples collected from two different sites: one with probably high REEs contents (Turnu) and another used as the control site (Bucharest), both from Pantelica *et al.* (53) and calculation of the variance for Ce and Eu and results of Fisher F test and Student t test.

| E | Bucharest | | | | | | | | | | Prueba de la relación-F | | | | | Prueba t de Student | | | | |
|----|-------------|----------------|----------------|-----------------------------|-------------|----------------|----------------|-----------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|----------------|------------|----|-----------------------|---------------------|--|--|--|--|
| | \bar{X}_x | s _x | n _x | S _x ² | \bar{X}_y | s _y | n _y | S _y ² | F | VC _F (99%) | H ₀ | s _c | t | v | VC _t (99%) | H ₀ | | | | |
| Ce | 2,92725 | 0,137 | 8 | 0,018769 | 0,953 | 0,18133333 | 6 | 0,03288178 | 1,75191954 | 7,46 | A | 0,15700103 | 23,2839276 | 12 | 3,05 | R | | | | |
| Eu | 0,04597778 | 0,00427778 | 9 | 1,8299E-05 | 0,0274 | 0,0029 | 7 | 0,00000841 | 2,17590758 | 8,1 | A | 0,00374981 | 9,8309338 | 14 | 2,977 | R | | | | |

E: Elemento; \bar{X}_x : Media de los datos de Turnu; s_x: Desviación estándar de los datos de Turnu; n_x: Número de datos de Turnu; s_y²: Varianza de los datos de Turnu; \bar{X}_y : Media de los datos de Bucharest; s_y: Desviación estándar de los datos de Bucharest; n_y: Número de datos de Bucharest; s²: Varianza de los datos de Bucharest; F: Resultado del estadístico de la relación F; VC_F (99%): Valor crítico de F a dos colas con un nivel de confianza de 99%; H₀: Hipótesis nula; A: Hipótesis nula aceptada; R: Hipótesis nula rechazada; s_c: Varianza combinada; t: Resultado del estadístico t de Student; v: Grados de libertad; VC_t (99%): Valor crítico de t de Student a dos colas con un nivel de confianza de 99%.

COMENTARIOS FINALES

Llevar a cabo muestreos de suelo y/o planta de manera aleatoria es importante para asegurar que el muestreo es representativo y que los resultados reflejarán las características lo más verdaderamente posible en cuanto al contenido de los REEs en el suelo y en la planta del lugar que se desea analizar.

Algunos autores, cuando se llevan a cabo los experimentos en campo y/o laboratorio, aplicando diversas dosis de fertilizantes u otros compuestos para cuantificar la absorción de los REEs por las plantas, no especifican las dosis, la frecuencia con que son aplicadas ni la concentración de los REEs en los fertilizantes. Esto dificulta la determinación de coeficientes de transferencia, lo cual debería ser uno de los objetivos de este tipo de estudios.

No se conoce si podría haber pérdidas de los REEs al lavar -con agua de diversos tipos o incluso con jabón o ácidos- las plantas antes de su análisis elemental. Se considera necesario empezar a crear un protocolo de preparación de la muestra con base en el análisis de las diversas técnicas que han sido utilizadas hasta ahora. Un protocolo o una metodología estandarizada podría ser una mejor opción para estudios posteriores.

En cuanto a la metodología de laboratorio, existe una problemática relacionada con el control de calidad de los datos cuantificados. El uso de CRM es básico para asegurar la confiabilidad de las mediciones. Sin embargo, pocos son los CRM de plantas que presentan valores de los REEs certificados (tabla 7, pág. 170). Algunos CRM presentan sólo valores de referencia y son los que se han estado utilizando. En caso de no hacer uso de estos materiales, se debería validar la metodología analítica también mediante estudios de recuperación aplicando adecuadamente la prueba de t de Student. Algunos autores que analizan este tipo de materiales no reportan los valores obtenidos o reportan sólo algunos de ellos de los tantos que analizaron (53, 54, 70). El uso de soluciones estándar es también sustancial para la calibración de metodologías pero pocos autores reportan su utilización (1, 86, 90). Por otra parte, el reportar el número de repeticiones realizadas, la media y su respectiva desviación estándar es importante para poder verificar la confiabilidad de los datos generados. Sin embargo, lo anterior es una práctica poco realizada.

Dentro de este contexto no se ha encontrado algún autor (en los artículos revisados) que utilice la técnica de propagación de errores. Lo anterior es fundamental ya que existen errores generados desde que la muestra es pesada y dichos errores deben ser medidos para tratar de mejorar su manejo previo al análisis. Por ende, al cuantificar los errores surge en dónde está la deficiencia del procedimiento analítico. No practicar lo anterior puede traer como consecuencia la obtención de niveles de recuperación amplios durante la experimentación en el laboratorio (8).

En cuanto al manejo de los datos experimentales de los REEs en gráficas normalizadas, y dado que existe una gran variedad de datos de condritas reportados (tabla 2, pág. 159), los autores deberán reportar los valores que utilizaron para este fin, lo cual sucede rara vez (68, 86, 93).

Es indispensable analizar el conjunto de datos individuales para detectar valores desviados, debido a que las pruebas de significancia, como **F** de Fisher y **t** de Student, requieren que las muestras estadísticas representen poblaciones normales. Al hacer comparaciones entre los REEs en el sistema suelo-planta, pocos autores utilizan técnicas estadísticas como **t** de Student (2).

CONCLUSIONES

No existe un claro procedimiento para el tratamiento de la muestra de planta desde su lavado hasta los tiempos y temperaturas de secado. Por lo tanto, es importante establecer consensos a nivel mundial en cuanto a protocolos de tratamiento de las muestras previo al análisis. La calidad de los datos no está siendo evaluada con materiales de referencia adecuados al tipo de cultivo que se desea analizar. Lo anterior se debe a la carencia de valores certificados de los REEs en materiales de referencia de plantas. Se debería probar el análisis de los REEs mediante técnicas tales como, por ejemplo, CE o RP-HPLC dado que los límites de detección podrían ser adecuados para la cuantificación de éstos en muestras de suelo y planta, además de que la separación de grupo se ha alcanzado satisfactoriamente. La costumbre entre los científicos de no reportar los datos individuales de los contenidos de los REEs, tanto en suelos como en plantas, es notoria y representa una dificultad para el manejo estadístico de los resultados. Además, al no determinar valores desviados se disminuye la confiabilidad de las conclusiones derivadas. Finalmente, el manejo de los datos desde el punto de vista estadístico es reportado en muy pocos estudios y esto se refiere desde el muestreo, la calibración del método analítico hasta la presentación e interpretación de resultados finales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abdel-Haleem, A. S.; Sroor, A.; El-Bahi, S. M.; Zonhy, E. 2001. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 55(4): 569-573.
2. Aidid, S. B. 1994. Rare earth element abundances and distribution patterns in plant materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 183(2): 351-358.
3. Anders, E.; Ebihara, M. 1982. Solar-system abundances of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46(11): 2363-2380.
4. Andrew, J. W. 1983. Plant growth stimulators comprising metals ions and long-chain alkyl carboxylic acids and salts and derivatives thereof. UK Patent GB 2118158 A.
5. Ayrault, S. 2005. Chapter 1. Multi-element analysis of plant and soil samples. In: Shtangeeva, I. (ed.) *Trace and ultratrace elements in plants and soil*, editorial Boston, 348 p.
6. Barnett, V.; Lewis, T. 1994. *Outliers in statistical data*. John Wiley & Sons, Chichester, 584 p.
7. Bautista, Z, F. 2004. *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. México. Sistema de Publicaciones del INE. 507 p.
8. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Baffi, C.; Beone, G. M.; Rocchetta, R.; Nassisi, A. 2005. ICP-MS determination of REEs in tomato plants and related products: a new analytical tool to verify traceability. *Atomic Spectros.* 26(2): 41-50.

9. Chien, S. Q.; Ostenhout, W. J. 1917. Physiological function of Ba, Sr and Ce on water-floss (spirogyra). *Baranical Gazette*. 63: 406-409.
10. Coryell, C. G.; Chase, J. W.; Winchester, J. W. 1963. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance pattern. *J Geophys Res.*, 68(2): 559-566.
11. Czichos, H.; Saito, T.; Smith, L. 2006. Springer handbook of materials measurement methods. Springer. 1208 p.
12. Diatloff, E.; Smith, F. W.; Asher, C. J. 2008. Effects of lanthanum and cerium on the growth and mineral nutrition of corn and mungbean. *Annals of Botany*. 101(7): 971-982.
13. Ding, S.; Liang, T.; Zhang, C.; Huang, Z.; Xie, Y.; Chen, T. 2006. Fractionation mechanisms of rare earth elements (REEs) in hydroponic wheat: an application for metal accumulation by plants. *Environ. Sci. Technol.* 40(8): 2686-2691.
14. _____; Liang, T.; Yan, J.; Zhang, Z.; Huang, Z.; Xie, Y. 2007. Fractionations of rare earth elements in plants and their conceptive model. *Science in China Service C - Life Science*. 50(1): 47-55.
15. Djingova, R.; Ivanova, J.; Kuleff, I. 1998. Comparative evaluation of the possibilities of INAA, ED-XRF, ICP-AES and AAS in the analysis of plants. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 237(1-2): 25-34.
16. El-Ghawi, U.; Pátzay, G.; Vajda, N.; Bódizs, D. 1999. Analysis of selected fertilizers imported to Libya for major, minor, trace and toxic elements using ICP-OES and INAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242(3): 693-701.
17. Evensen, N.M.; Hamilton, P. J.; O'Nions, R. K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42(8): 1199-1212.
18. Figueiredo, A. M. G.; Saiki, M.; Ticianelli, R. B.; Domingos, M.; Alves, E. S.; Markert, B. 2001. Determination of trace elements in *Tillandsia usneoides* by neutron activation analysis for environmental biomonitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249(2): 391-395.
19. Fu, F.; Akagi, T.; Yabuki, S.; Iwaki, M. 2001. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant and Soil* 235(1): 53-64.
20. Gorbunov, A. V.; Onischenko, T. L.; Gundorina, S. F.; Frontasyeva, M. V. 1993. Peculiarities of rare-earth-element distribution in environmental objects. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 167(2): 399-412.
21. Guo, B. S. 1985. Present and future situation of rare earth research in Chinese agronomy. In *Proceedings of the 1st International Conference on Rare Development and Applications*, Beijing, Sep 10-14; Science Press: Beijing: 1522-1526.
22. _____; Zhu, W. M.; Xiong, P. K.; Ji, Y. J. Lui, Z.; Wu, Z. M. 1988. Rare earth elements in agriculture. *Agricultural Scientific Technological Press: Beijing, China*. 23-208.
23. Han, F.; Shan, X. Q.; Zhang, J.; Xie, Y. N.; Pie, Z. G.; Zhang, S. Z.; Zhu, Y. G.; Wen, B. 2005. Organic acids promote the uptake of lanthanum by barley roots. *New Phytologist* 165(2): 481-492.
24. Harkins, W. D. 1917. The evolution of the elements and the stability of complex atoms. 1. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *J. Amer. Chem.* 39(5): 856-879.
25. Haskin, L. A.; Haskin, M. A.; Frey, F. A.; Wildeman, T. R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. *Origin and distribution of the elements*. Ahrens, L. H. Oxford, Pergamon Press 1:889-912.
26. Henderson, P., Ed. 1984. Rare earth element geochemistry. *Developments in geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 499 p.
27. Horovitz, C. T. 1974. The content of scandium, thorium, silver, and other trace elements in different plant species. *Plant Soil*, 40: 397-403.
28. Hu, Z.; Richter, H.; Sparovek, G.; Schnug, E. 2004. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *Journal of Plant Nutrition*. 27(1): 183-220.

29. Huynh, M. P. T.; Carrot, F.; Ngoc, S. C. P.; Vu, M. D.; Revel, G. 1997. Determination of rare earth elements in rice by INAA and ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217(1): 95-99.
30. Ichihashi, H.; Morita, H.; Tatsukawa, R. 1992. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environmental Pollution.* 76(2): 157-162.
31. IUPAC. 2006. Atomic weights of the elements 2005. <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt>
32. Jensen, J. L.; Lake, L. W.; Corbett, P. W. M.; Goggin, D. J. 1997. *Statistics for petroleum engineers and geoscientists.* Prentice-Hall, Upper Saddle River. 390 p.
33. Johns, C.; Macka, M.; Haddad, P. R. 2003. Highly sensitive indirect photometric detection of cations by capillary electrophoresis with the cationic dye chrysoidine. *J. Chromatogr. A.* 997(1-2): 87-94.
34. Kittel, C. 1971. *Introduction to solid state physics.* Wiley Eastern Private Limited, New Delhi, India. 648 p.
35. Kramer, K. J. M.; de Haan, E.; Dorten, W. S.; Kramer, G. N.; Quevauviller, Ph. 2001. The certification of the contents (mass fractions) of Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, Th and U in aquatic plant. European Commission BCR information. 54 p.
36. Kucera, J.; Mizera, J.; Randa, Z.; Vávrová, M. 2007. Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 271(3): 581-587.
37. Levinson, R. 2001. *More modern chemical techniques.* Royal Society of Chemistry, Great Britain. 184 p.
38. Li, F.; Shan, X.; Zhang, T.; Zhang, S. 1998. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environmental Pollution* 102(2-3): 269-277.
39. Liang, T.; Yan, B.; Zhan, S.; Wang, L.; Wang, N.; Liu, H. 2001. Contents and the biogeochemical characteristics of rare earth elements in wheat seeds. *Biogeochemistry* 54(1): 41-49.
40. _____; Zhang, S.; Wang, L.; Kung, H.-T.; Wang, Y.; Hu, A.; Ding, S. 2005. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. *Environ. Geochem. Health.* 27(4): 301-311.
41. Liu, M.; Hasenstein, K. H. 2005. La 3+ uptake and its effect on the cytoskeleton in root protoplasts of *Zea mays* L. *Planta.* 220(5): 658-666.
42. _____; Kilaru, A.; Hasenstein, H. 2008. Abscisic acid response of corn (*Zea mays* L.) roots and protoplasts to lanthanum. *Journal of Plant Growth Regulation* 27(1): 19-25.
43. Maria, S. P.; Figueiredo, A. M. G.; Ceccantini, G. 2000. Determination of de contents and distribution characteristics of rare earth elements in *solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brasil by INAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244(2): 303-306.
44. Market, B. 1987. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochemistry.* 26(12): 3167-3170.
45. Masuda, A. 1962. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J Earth Sci. Nagoya Univ.* 10: 173-187.
46. _____; Nakamura, N.; Tanaka, T. 1973. Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37(2): 239-248.
47. Miao, L.; Xu, R.; Ma, Y.; Zhu, Z.; Wang, J.; Cai, R.; Chen, Y. 2007. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in south China. *Environmental Geology.* 56(2): 225-235.
48. Nakamura, N. 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38(5): 757-775.
49. Nakamura, K.; Taira, J. 2005. Distribution of elements in the millipede, *Oxidus gracilis* C.L. Koch (Polydesmida: Paradoxosomatidae) and the relation to environmental habitats. *BioMetals.* 18(6): 651-658.

50. Nakamaru, Y.; Tagami, K.; Uchida, S. 2006. Effect of nutrient uptake by plant roots on the fate of REEs in soil. *Alloys and Compounds*. 408-412: 413-416.
51. Oddo, G. 1914. Die molekularstruktur der Radioaktiven atome. *Z. Anorg. Chem.* 87: 253-268.
52. Ozaki, T.; Enomoto, S.; Minai, Y.; Ambe, S.; Ambe, F.; Tominaga, T. 1997. Determination of lanthanides and other trace elements in ferns by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217(1): 117-124.
53. Pantelica, A.; Oprea, C.; Frontasyeva, M.; Georgescu, I. I.; Pincovschi, E.; Catana, L. 2004. Contamination of crop vegetation with trace elements from a fertilizer plant: An INAA study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 262(1): 111-118.
54. Peresedov, V. F.; Gundorina, S. F.; Ostrovnyaya, T. M. 1997. Rare-earth elements in soil and pine needle from northern terrestrial ecosystems. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219(1): 105-110.
55. Rajendran, J.; Balasubramanian, G.; Thampi, P. K. 2008. Determination of rare earth elements in Indian coastal monazite by ICP-AES and ICP-MS analysis and their geochemical significance. *Current Science*. 94(10): 1296-1302.
56. Raju, K. K.; Raju, A. N. 2000. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: the distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils. *Environmental Geology*. 39(10): 1102-1106.
57. Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; Lopez, J. F. S. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollution*. 189(1-4): 291-333.
58. Rock, N. M. S. 1987. The need for standarization of normalized multi-element diagrams in geochemistry: a comment. *Geochem. J.* 21(1): 75-84.
59. Rollinson, H. R. 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific Technical, Essex. 344 p.
60. Santoyo, E.; Verma, S. P. 2003. Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed- phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model. Estimation of method sensitivities and detection limits. *J. Chromatogr. A*. 997(1-2): 171-182.
61. _____; Guevara, M.; Verma, S. P. 2006. Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high-performance liquid chromatography using error propagation theory to estimate total analysis uncertainties. *J. Chromatogr. A*. 1118 (1): 73-81.
62. _____; Garcia, R.; Galicia-Alanis, K. A.; Verma, S. P.; Aparicio, A.; Castelazo-Santoyo, A. 2007. Separation and quantification of lanthanides in synthetic standards by capillary electrophoresis: A new experimental evidence of the systematic "odd-even" pattern observed in sensitivities and detection limits. *J. Chromatogr. A*. 1149 (1): 12-19.
63. Shan, X.; Wang, Z.; Wang, W.; Zhang, S.; Wen, B. 2003. Labeli rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. *Anal Bioanal Chem*. 375(3): 400-407.
64. Shtangeeva, I.; Ayrault, S. 2007. Effects of Eu y Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Environ. Exper. Bot.* 59(1): 49-58.
65. Singer, M. J.; Munns, D. N. 2002. Soils: an introduction. 5 ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. 429p.
66. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. 2006. Principles of Instrumental Analysis. Hardcover. 1039 p.
67. Sun, Y. 2004. Detailed study simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*. 1048 (2): 245-251.
68. Tagami, K.; Uchida, S. 2006. Transfer of REEs from nutrient solution to radish through fine roots and their distribution in the plant. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412: 409-412.
69. Takada, J.; Nishimira, K.; Akaboshi, M.; Matsubara, T.; Katayama, Y. 1997. Element content in a number of plant leaves and accumulation of some elements in typical plant species: A case of Okayama Prefecture. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217(1): 65-70.

70. _____; Sumino, T.; Tanaka, Y.; Nishimura, K.; Akaboshi, M. 1998. Correlation between terbium and the other rare earth element contents in fern leaves. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 236(1-2): 35-38.
71. _____; Nishimura, K.; Tanaka, Y.; Fujii, N.; Akaboshi, M. 2002. Rare earth element concentrations in mature and developing leaves of fern, *Blechnespa*, collected in the University Forests of Ashiu, Kyoto University. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 251(1):149-152.
72. Tsakanika, L. V.; Ochsenkühn-Petropoulou, M. Th.; Mendrinou, L. N. 2004. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (5-6): 796-802.
73. Verma, S. P. 2005. Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría). UNAM, México, D.F. 186 p.
74. _____. 2009. Evaluation of polynomial regression models for the Student t and Fisher F critical values, the best interpolation equations from double and triple natural logarithm transformation of degrees of freedom up to 1000, and their applications to quality control in science and engineering. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 26(1): 79-92.
75. _____; García, R.; Santoyo, E.; Aparicio, A. 2000. Improved capillary electrophoresis method for measuring rare-earth elements in synthetic geochemical standards. *J. Chromatogr. A.* 884(1-2): 317-328.
76. _____; Quiroz-Ruiz, A. 2006. Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23(2): 133-161.
77. _____; Quiroz-Ruiz, A. 2006. Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23(3): 302-319.
78. _____; Díaz-González, L.; Sánchez-Upton, P.; Santoyo, E. 2006. OYNYL: a new computer program for ordinary, York, and New York least-squares linear regressions. *WSEAS Transactions on Environment and Development* 2(8): 997-1002.
79. _____; Santoyo, E. 2007. High-performance liquid or ion chromatography: separation and quantification analytical techniques for rare-earth elements. *Geostand. Geoanal. Res.* 31(3): 1-24.
80. _____; Quiroz-Ruiz, A. 2008. Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples for very large sizes of 1,000 to 30,000. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 25(3): 369-381.
81. _____; Quiroz-Ruiz, A.; Díaz-González, L. 2008. Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 1000, and applications in quality control in Earth Sciences. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 25(1): 82-96.
82. Vértes, A.; Nagy, S.; Klencsár, Z. 2003. *Handbook of Nuclear Chemistry*. Springer. Boston, MA, United States. 366 p.
83. von Tucher, S.; Goy, C.; Schmidhalter, U. 2001. Effect of lanthanum on growth and composition of mineral nutrients of *Phaseolus vulgaris* L var. *nanus* and *Zea mays* L. conv. *Saccharata*. *Plant nutrition.* 92: 524-525.
84. _____; Schmidhalter, U. 2005. Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168(4): 574-580.
85. Wakita, H.; Rey, P.; Schmitt, R. A. 1971. Abundances of the 14 rare-earth elements and 12 other trace elements in Apollo 12 samples: five igneous and one breccia rocks and four soils. *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.* 1319-1329.
86. Wang, Y. Q.; Sun, J. X.; Chen, H. M.; Guo, F. Q. 1997. Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219(1): 99-103.
87. Wang, L. F.; Ji, H. B.; Bai, K. Z.; Li, L. B.; Kuang, T. Y. 2006. Photosystem 2 activities of hyper-accumulator *Dicranopteris dichotoma* Bernh from a light rare earth elements mine. *Photosynthetica* 44(2): 202-207.

88. Wang, H.; Shan, X.; Liu, T.; Xie, Y.; Wen, B.; Zhang, S.; Han, F.; van Genuchten, M. T. 2007. Organic acids enhance the uptake of lead by wheat roots. *Planta*. 225(6): 1483-1494.
89. Wei, Z.; Hong, F. S.; Yin, M.; Li, H.; Hu, F.; Zhao, G.; Woonchung, W, J. 2005. Subcellular and molecular localization of rare earth elements and structural characterization of yttrium bound chlorophyll a in naturally grown fern *Dicranopteris dichotoma*. *Microchem. J.* 80(1): 1-8.
90. Wyttenbach, A.; Tobler, L.; Furrer, V. 1996. The concentration of rare earth elements in plants and in the adjacent soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 204(2): 401-413.
91. _____; Furrer, V.; Schleppe, P.; Tobler, L. 1998. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil.* 199(2): 267-273.
92. _____; Tobler, L.; Schleppe, P.; Furrer, V. 1998. Variation of the rare earth elements concentration in the soil, soil extract and in individual plants from de same site. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 231(1-2): 101-106.
93. Xu, X.; Zhu, W.; Wang, Z.; Witkamp, G. J. 2002. Distributions of rare earths and heavy metals elements in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *The Science of the Total Environment.* 293(1-3): 97-105.
94. _____; Zhu, W.; Wang, Z.; Witkamp, G.-J. 2003. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant and Soil.* 252(2): 267-277.
95. Zhang, S.; Shan, X. Q. 2001. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environmental Pollution* 112(3): 395-405.
96. Zhang, Z. Y.; Wang, Y. Q.; Li, F. L.; Xiao, H. Q.; Chai, Z. F. 2002. Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252(3): 461-465.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para la realización de estudios doctorales así como también a la Directora de la Revista, Dra. Ing. Agr. María Flavia Filippini, por aceptar el presente artículo para su revisión y publicación en la Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo (Universidad Nacional Cuyo). Dos árbitros anónimos aportaron numerosos comentarios valiosos para mejorar el artículo.