



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN HISTÓRICA POR METALES PESADOS  
Y FECHADO CON EL MÉTODO DE  $^{210}\text{Pb}$  EN SEDIMENTOS MARINOS,  
CALLAO**

**Línea de investigación:  
Ecotoxicología y química ambiental**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Química

**Autora**

Najarro Méndez, Lizeth Dennis

**Asesor**

Pumachagua Huertas, Rodolfo

ORCID: 0000-0002-8431-209X

**Jurado**

Chavez Ayala, Andres

Lezama Vigo, Helmer Heli

Salvador Salazar, Martha

**Lima - Perú**

**2026**

RECONOCIMIENTO - NO COMERCIAL - SIN OBRA DERIVADA  
(CC BY-NC-ND)



# EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN HISTÓRICA POR METALES PESADOS Y FECHADO CON EL MÉTODO DE 210Pb EN SEDIMENTOS MARINOS, CALLAO

## INFORME DE ORIGINALIDAD

23%

INDICE DE SIMILITUD

18%

FUENTES DE INTERNET

7%

PUBLICACIONES

7%

TRABAJOS DEL  
ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

|    |                                                                                                  |     |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1  | <a href="http://www.researchgate.net">www.researchgate.net</a><br>Fuente de Internet             | 4%  |
| 2  | Submitted to Universidad Nacional Federico Villarreal<br>Trabajo del estudiante                  | 4%  |
| 3  | <a href="http://ri.ues.edu.sv">ri.ues.edu.sv</a><br>Fuente de Internet                           | 1%  |
| 4  | <a href="http://hdl.handle.net">hdl.handle.net</a><br>Fuente de Internet                         | 1%  |
| 5  | <a href="http://repositorio.unfv.edu.pe">repositorio.unfv.edu.pe</a><br>Fuente de Internet       | 1%  |
| 6  | <a href="http://www.colibri.udelar.edu.uy">www.colibri.udelar.edu.uy</a><br>Fuente de Internet   | 1%  |
| 7  | Submitted to Universidad TecMilenio<br>Trabajo del estudiante                                    | 1%  |
| 8  | <a href="http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx">boletinsgm.igeolcu.unam.mx</a><br>Fuente de Internet | <1% |
| 9  | <a href="http://portal.amelica.org">portal.amelica.org</a><br>Fuente de Internet                 | <1% |
| 10 | <a href="http://repositorio.ug.edu.ec">repositorio.ug.edu.ec</a><br>Fuente de Internet           | <1% |
| 11 | <a href="http://datospdf.com">datospdf.com</a><br>Fuente de Internet                             | <1% |



Universidad Nacional  
**Federico Villarreal**

**VRIN** | VICERRECTORADO  
DE INVESTIGACIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN HISTÓRICA POR METALES  
PESADOS Y FECHADO CON EL MÉTODO DE  $^{210}\text{Pb}$  EN SEDIMENTOS**

**MARINOS, CALLAO**

**Línea de investigación**

Ecotoxicología y química ambiental

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Química

**Autora:**

Najarro Méndez, Lizeth Dennis

**Asesor:**

Pumachagua Huertas, Rodolfo

ORCID: 0000-0002-8431-209X

**Jurado:**

Chavez Ayala, Andres

Lezama Vigo, Helmer Heli

Salvador Salazar, Martha

**Lima – Perú**

**2026**

## DEDICATORIA

A mis padres y mentores, por enseñarme que la ciencia avanza gracias a quienes creen que siempre existe una manera de mejorar lo que somos y contribuir, desde nuestro trabajo, al progreso de quienes nos rodean. Siguiendo su ejemplo, dedico este trabajo con un deseo: que, como el  $^{210}\text{Pb}$  que decae, pero deja su huella en el tiempo, esta investigación marque un antes y un después en la comprensión de nuestra bahía. Que su legado sea un puente hacia la responsabilidad y un compromiso que se renueva con cada nueva mirada al mar.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente a mis directores de tesis, Mg. Pablo Mendoza y Mg. Patricia Bedregal, por su invaluable guía y apoyo durante esta investigación en mi estancia del IPEN. Mi reconocimiento también al mi asesor Mg. Rodolfo Pumachagua cuyo acompañamiento enriqueció este trabajo y mi formación profesional, al Dr. Mario Mallaupoma (IPEN) por sus sabios consejos. Al equipo de IMARPE (Mishell Graco, Federico Velazco y Manuel Guzmán) por su experiencia en muestreos marinos. Al laboratorio del IPEN (Marco, Víctor, Jorge) por su apoyo técnico clave. A Joan Sánchez experto enviado por el OIEA, que en conjunto abrimos este campo nuevo en el Perú de la datación; y al equipo de Coordinación de Investigación e innovación para la fiscalización ambiental (CINFA) por el seguimiento y asesoría brindados a lo largo del desarrollo de mi tesis, por último e importante programa de PROCENCIA número de contrato: PE501090039-2024, por la beca de financiamiento recibida, la cual fue fundamental para la ejecución de esta investigación, y especialmente a mi familia, mi mayor motivación. A todos, mi eterna gratitud por hacer posible este logro académico.

## Índice

|              |                                             |           |
|--------------|---------------------------------------------|-----------|
| <b>I.</b>    | <b>INTRODUCCIÓN .....</b>                   | <b>1</b>  |
| 1.1          | Descripción y formulación del problema..... | 2         |
| 1.2          | Antecedentes .....                          | 5         |
| 1.3          | Objetivos .....                             | 9         |
| 1.4          | Justificación .....                         | 10        |
| 1.5          | Hipótesis .....                             | 11        |
| <b>II.</b>   | <b>MARCO TEÓRICO .....</b>                  | <b>12</b> |
| 2.1          | Bases teóricas sobre la investigación.....  | 12        |
| <b>III.</b>  | <b>MÉTODO .....</b>                         | <b>27</b> |
| 3.1          | Tipo de investigación.....                  | 27        |
| 3.4          | Ámbito temporal y espacial .....            | 27        |
| 3.3          | Variables .....                             | 28        |
| 3.4          | Población y Muestra .....                   | 28        |
| 3.5          | Instrumentos.....                           | 29        |
| 3.6          | Procedimientos.....                         | 30        |
| 3.7          | Análisis de datos .....                     | 52        |
| 3.8          | Análisis de datos .....                     | 52        |
| <b>IV.</b>   | <b>RESULTADOS .....</b>                     | <b>53</b> |
| <b>V.</b>    | <b>DISCUSIONES.....</b>                     | <b>65</b> |
| <b>VI.</b>   | <b>CONCLUSIONES.....</b>                    | <b>76</b> |
| <b>VII.</b>  | <b>RECOMENDACIONES.....</b>                 | <b>78</b> |
| <b>VIII.</b> | <b>REFERENCIAS .....</b>                    | <b>79</b> |
| <b>IX.</b>   | <b>ANEXOS .....</b>                         | <b>86</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Reacción nuclear de la captura neutrónica                                 | 18 |
| Figura 2. Cadena de desintegración del $^{238}\text{U}$ a $\text{Po } 210$          | 21 |
| Figura 3. Transporte y deposición de $\text{Pb}210$ en sedimentos                   | 22 |
| Figura 4. Representación gráfica del subsistema de trayectoria de luz               | 25 |
| Figura 5. Estación 0 de la Bahía del Callao                                         | 28 |
| Figura 6. Corte del core de sedimento marino                                        | 31 |
| Figura 7. Homogeneización de la muestra                                             | 32 |
| Figura 8. Prensa para analizar pastillas                                            | 33 |
| Figura 9. Pastillas de sedimento marino                                             | 34 |
| Figura 10. Frasco de polietileno                                                    | 35 |
| Figura 11. Posición sistema neumático del reactor                                   | 35 |
| Figura 12. Fuente de europio 152                                                    | 36 |
| Figura 13. Espectro del Vanadio                                                     | 37 |
| Figura 14. Espectro del Cromo                                                       | 38 |
| Figura 15. Pesado del sedimento marino más el trazador $\text{Po}209$               | 39 |
| Figura 16. Proceso de digestión                                                     | 39 |
| Figura 17. Proceso de evaporación                                                   | 40 |
| Figura 18. Proceso de centrifugación                                                | 41 |
| Figura 19. Preparación de disco de plata                                            | 42 |
| Figura 20. Deposición de $\text{Po } 210$                                           | 42 |
| Figura 21. Calibración de espectrómetro alfa                                        | 43 |
| Figura 22. Espectro de medición del disco de plata                                  | 43 |
| Figura 23. Calibración de Equipo FRX                                                | 48 |
| Figura 24. Correlación de los valores certificado de PPM con las áreas determinadas | 49 |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25. Portamuestra del equipo FRXED con la muestra de sedimento marino.         | 50 |
| Figura 26. Concentraciones de metales pesados por Análisis de Activación Neutrónica. | 53 |
| Figura 27. Concentraciones del Cr por Análisis de Activación Neutrónica.             | 54 |
| Figura 28. Concentraciones del As por Análisis de Activación Neutrónica.             | 55 |
| Figura 29. Concentraciones del Fe por Análisis de Activación Neutrónica.             | 56 |
| Figura 30. Concentraciones del V por Análisis de Activación Neutrónica.              | 56 |
| Figura 31. Concentraciones del Zn por Análisis de Activación Neutrónica.             | 57 |
| Figura 32. Concentraciones del Mn por Análisis de Activación Neutrónica.             | 58 |
| Figura 33. Concentraciones del Co por Análisis de Activación Neutrónica.             | 58 |
| Figura 34. Actividades de Pb 210 vs profundidad del core de sedimento marino         | 60 |
| Figura 35. Tasa de sedimentación en función del tiempo                               | 61 |
| Figura 36. Concentraciones del Pb por FRX.                                           | 62 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Valores de los materiales de referencia para plomo en ppm.....                                                                              | 48 |
| <b>Tabla 2.</b> Evolución temporal de concentraciones de metales pesados en sedimentos de la Bahía del Callao (1928-2022) y niveles de referencia NOAA..... | 63 |
| <b>Tabla 3.</b> Factores de enriquecimiento de metales en sedimentos marinos en intervalos de 10 años evaluados.....                                        | 64 |

## Resumen

**Objetivos:** Esta investigación tuvo como finalidad evaluar la evolución histórica de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la Bahía del Callao. **Método:** Se analizó un testigo sedimentario de 68 cm utilizando la técnica de  $^{210}\text{Pb}$  (modelo CRS) para establecer la cronología. Las concentraciones de As, Cr, Zn, Mn, Fe, Co y V se determinaron mediante Análisis por Activación Neutrónica (AAN), mientras que el Pb se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (FRXED). Adicionalmente, se calcularon factores de enriquecimiento (FE) y se realizó una comparación con las guías de calidad canadiense (ISQG/PEL). **Resultados:** Se obtuvo un registro sedimentario de 94 años, identificándose picos de contaminación durante las décadas de 1970-1980, asociados con la industrialización pesquera y portuaria. El arsénico presentó el mayor enriquecimiento antropogénico, con un FE de hasta 19.73, seguido del plomo, con un FE de hasta 6.65. El zinc superó el nivel de efecto probable (PEL) entre 1980 y 1999, mientras que los metales Cr, Mn, Co y V mostraron orígenes mayormente naturales. **Conclusiones:** La contaminación histórica en la Bahía del Callao refleja el impacto de las actividades industriales y urbanas, evidenciando una marcada evolución temporal. Aunque se observa una mejora relativa durante el período reciente (2001-2022), la persistencia de niveles elevados de arsénico evidencia una contaminación crónica, lo que subraya la necesidad de mantener medidas de gestión para mitigar el impacto acumulado en el ecosistema marino.

**Palabras claves:** Contaminación histórica, metales pesados, sedimentos marinos, Bahía del Callao, datación con  $^{210}\text{Pb}$ , factor de enriquecimiento, calidad ambiental.

## Abstract

**Objectives:** This research aimed to evaluate the historical evolution of heavy metal contamination in sediments from Callao Bay. **Method:** A 68 cm sediment core was analyzed using the  $^{210}\text{Pb}$  technique (CRS model) to establish the chronology. Concentrations of As, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, and V were determined by Neutron Activation Analysis (NAA), while Pb was determined by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). Additionally, enrichment factors (EF) were calculated and a comparison was made with the Canadian sediment quality guidelines (ISQG/PEL). **Results:** A 94-year sedimentary record was obtained, identifying contamination peaks during the 1970s–1980s associated with fishing and port industrialization. Arsenic showed the highest anthropogenic enrichment, with an EF of up to 19.73, followed by lead, with an EF of up to 6.65. Zinc exceeded the Probable Effect Level (PEL) between 1980 and 1999, whereas Cr, Mn, Co, and V showed predominantly natural origins. **Conclusions:** Historical contamination in Callao Bay clearly reflects the impact of industrial and urban activities, showing a marked temporal evolution. Although a relative improvement was observed during the recent period (2001–2022), the persistence of elevated arsenic levels indicates chronic contamination, highlighting the need for continued management measures to mitigate the accumulated impact on the marine ecosystem.

**Keywords:** Historical contamination, heavy metals, marine sediments, Callao Bay,  $^{210}\text{Pb}$  dating, enrichment factor, environmental quality.

## **I. Introducción**

La preocupación por la contaminación histórica en los sedimentos marinos es cada vez más evidente debido a sus repercusiones a largo plazo en los ecosistemas acuáticos y en la salud humana. La falta de información precisa sobre este tipo de contaminación conlleva a una subestimación de los riesgos asociados y a una carencia de medidas preventivas adecuadas. (A. C. Ruiz-Fernández y Hillaire-Marcel, 2009). Los metales pesados, en particular, han sido identificados como los principales contaminantes debido a su persistencia en el medio ambiente y su capacidad de afectar negativamente tanto a los ecosistemas marinos como a las comunidades costeras (Copat, 2013).

El presente estudio se enfoca en la evaluación de la contaminación histórica por metales pesados en sedimentos marinos, utilizando el método de datación con  $^{210}\text{Pb}$ , en la zona costera del Callao, Perú. Esta área presenta un alto nivel de contaminación, principalmente debido a la descarga de aguas residuales sin tratar procedentes de Lima, así como a los desechos de la actividad minera en la zona de los Andes.

La bahía del Callao, ubicada en la costa central del Perú, es especialmente vulnerable a la contaminación por metales pesados debido a su proximidad a los ríos Rímac y Chillón, que reciben vertimientos de aguas industriales y domésticas sin un adecuado tratamiento. (Sanchez, 2002). Además, a lo largo de su litoral se desarrollan pequeñas y grandes industrias, hay intenso tráfico marítimo, actividades pesqueras, turísticas y recibir sus playas millones de bañistas anualmente (Velazco Federico, 2011). Esta situación plantea riesgos significativos para los organismos marinos y para la salud humana en la zona costera.

La generación de evidencia científica sobre la contaminación histórica por metales pesados en el Callao permitirá reconstruir su historia ambiental y establecer una línea base para futuras investigaciones y medidas de mitigación. Los resultados de este estudio proporcionarán información valiosa a las autoridades competentes para la adopción de políticas y acciones destinadas a prevenir y controlar los impactos negativos en los ecosistemas marinos y la salud pública.

## **1.1 Descripción y formulación del problema**

### ***1.1.1 Descripción del problema***

La insuficiente información acerca de la contaminación histórica en los sedimentos marinos conlleva a una carencia de consideración sobre los impactos a largo plazo, errores en la evaluación de riesgos y la falta de confianza en la evaluación (Ruiz, 2009). Todo esto expone de peligrosos contaminantes a los sistemas acuáticos, siendo los metales pesados los mayores contaminantes debido a la gran contaminación producida durante las últimas décadas y lo cual provoca daños en los ecosistemas y afectan negativamente el desarrollo socio-económico de las comunidades costeras (Martínez, 2014). Es por ello que es importante evaluar a los metales pesados, ya que son los contaminantes más peligrosos debido a que pueden llegar a la cadena alimentaria mediante el sistema trófico, provocando daños en sus diferentes niveles (Quevedo et al, 2019).

Además por sus efectos causados en los ecosistemas acuáticos los metales pesados más importantes son Cr, Cd, Pb Hg y As encontrándose dentro de los 10 metales tóxicos primordiales catalogado por la USEPA, que no pueden ser descargados o vertidos en los ecosistemas marinos por el Acuerdo Internacional. (Calva y Torres, 2003).

Estos metales pesados , al llegar a los humanos mediante la cadena trófica generan un riesgo para la salud debido a que pueden ocasionar trastornos de salud como ; osteoartritis, anemias, disfunciones renales, cálculos renales, trastornos respiratorios, hipertensión, trastornos nerviosos, cegueras, eritemas, daños neurológicos, entre otros males(Londoño, 2016; Reyes, 2016).

En el Perú, los estudios en contaminación histórica de sedimentos marinos son escasos, siendo esto muy preocupante debido a la alta contaminación de sus bahías, estuarios y lagunas costeras (Ibárcena, 2019; Mamani, 2010). Por lo tanto, la generación de evidencia científica al respecto, permitiría reconstruir la historia de la contaminación por metales pesados y contar con una línea base. La zona de evaluación seleccionada es el Callao.

La bahía del Callao está ubicada en la costa central del Perú, al norte de La Punta y da una característica protegida junto con la presencia de las islas San Lorenzo, El Frontón, y al sur la desembocadura de los ríos Rímac y Chillón (Correa, 2008). Esta bahía presenta diversas áreas contaminadas por metales pesados , debido a las aguas residuales provenientes de Lima , ya que los ríos Chillón y Rímac reciben los vertimientos de aguas industriales y domésticas sin mayor tratamiento, así como también desechos de la actividad minera en la zona de los Andes, produciéndose contaminación mediante la escorrentía minera que llega al río Rímac desde la cuenca alta y finalmente es vertida al mar, afectando a los organismos marinos que viven en la zona costera (Sánchez, 2010).

Por lo expuesto, existe la necesidad de reconstruir la historia de la contaminación por metales pesados, a partir del estudio del core sedimentario, fechados con el método de  $^{210}\text{Pb}$ ,

recolectados en la zona costera del Callao, y determinar la variación de dicha contaminación en el tiempo. Así, se creará una base de datos de contaminación histórica ambiental en la zona de estudio, que se le brindará a la autoridad competente y se tomen medidas, para prevenir los impactos en los ecosistemas marinos y la salud de los humanos.

### ***1.1.2 Formulación del problema***

**1.1.2.1 Problema General.** ¿Cuál ha sido la evolución histórica de la contaminación por metales pesados en los sedimentos marinos de la Bahía del Callao?

**1.1.2.2 Problemas Específicos.** ¿Cuál es la concentración de arsénico (As), cromo (Cr), manganeso(Mn), hierro(Fe), cobalto(Co), zinc (Zn) y vanadio (V) determinada mediante Análisis por Activación Neutrónica y el plomo (Pb) mediante Fluorescencia de Rayos X Energía Dispersiva en los sedimentos marinos de la Bahía del Callao?

¿Cómo establecer la datación histórica de los sedimentos mediante el análisis del perfil vertical de Pb-210 en la Bahía del Callao?

¿Cómo evaluar la calidad ambiental de los sedimentos en la Bahía del Callao mediante la comparación de las concentraciones de metales con los límites ISQG/PEL establecidos en las Guías Canadienses de Calidad de Sedimentos?

## 1.2 Antecedentes

Arbizú et al. (2021) el estudio titulado "Fechado de sedimentos en Cayos Perlas, Laguna de Perlas, Caribe Sur de Nicaragua, utilizando técnicas adicionales al  $^{210}\text{Pb}$ " tuvo como objetivo principal reconstruir la historia ambiental de los últimos 150 años en esta zona. Para determinar la antigüedad de las diferentes capas de sedimentos, se aplicó el método de flujo constante (z). Además, se midió la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  en las muestras utilizando un espectrómetro alfa, se observó una fluctuación en la actividad total de  $^{210}\text{Pb}$ , con niveles que iban desde 6,95 hasta 126,40 Bq/kg. Este registro abarca 128 años de historia, desde 1886 hasta 2014. A partir de las décadas de 1965 y 1970, se identificaron cambios significativos en las tasas de sedimentación y acumulación de sedimentos. La sedimentación aumentó desde 0,022 hasta 0,725 cm por año, mientras que la acumulación de sedimentos creció de 0,016 hasta 0,308 g/cm<sup>2</sup> por año. Finalmente se concluyó que estos incrementos parecen estar asociados con el crecimiento de la población y la influencia de eventos naturales como huracanes y tormentas tropicales.

Chaudhary et al. (2021) en su artículo denominado “Tasas de acumulación de sedimentos en la zona costera de Karachi, Pakistán, utilizando método de datación  $^{210}\text{Pb}$ ” tuvo como finalidad determinar las tasas de acumulación y la edad de los sedimentos en 6 núcleos de sedimentos ubicado en Rehri Creek, Ghizri Creek, Korangi Creek, Manora Picnic Point, Sandspit y Sunairi Point, se realizó las mediciones en el equipo de espectrómetro alfa y se aplicó el modelo de tasa constante, se obtuvo valores medios de las tasas de acumulación de sedimentos variaron entre 0,43 y 1,45 kg m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> y las tasas de acumulación más altas se observaron en sedimentos recientes de Manora Picnic Point (3,40 kg m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>), Korangi

Creek ( $2,88 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ) y el arroyo Ghizri ( $2,13 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ) finalmente se concluyó que las capas más profundas de diferentes núcleos de sedimentos se acumularon entre 1889 y 1911.

Espinosa et al. (2021) en su investigación titulada como “Registro sedimentario del impacto de las acciones de manejo en la contaminación de la bahía de Cartagena, Colombia” tuvo como objetivo reconstruir el lugar histórico y conocer sus contaminantes como los metales pesados, usaron el equipo de fluorescencia de rayos X analizando Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg y espectrómetro alfa por la técnica de Pb 210 para datar el sedimento marino. Se obtuvo las concentraciones de Zn, Ni y Cu; 271, 42,8, y  $108 \mu\text{g g}^{-1}$  respectivamente que se encuentran por debajo de su PEL 124, 15,9 y  $18,7 \mu\text{g}$ , pero por encima de su TEL, en el Hg la concentración aumentó a los 60 cm de profundidad alcanzando un valor máximo de  $18,8 \mu\text{g g}^{-1}$  en 1970. Finalmente se concluye que la bahía ha sufrido contaminación por actividades humanas, especialmente de mercurio debido a una planta química en los años 60 y 70. Los niveles han disminuido desde los 70 con una vida media de lo cual persiste el riesgo de contaminación por la removilización de sedimentos y resuspensión de contaminantes, lo que requiere consideración en la gestión de la bahía.

Ontiveros et al. (2021) en su artículo denominado “Reconstrucción histórica de concentraciones y flujos de elementos traza en una laguna costera tropical (Pacífico mexicano) derivada de radiocronología  $^{210}\text{Pb}$ ”, tuvo como finalidad conocer la historia de la reconstrucción de los elementos como el Al, Si, Cl, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb y Th y sus relaciones de flujo en la costa laguna mediante el uso de núcleos de sedimentos datados con  $^{210}\text{Pb}$  y obtuvieron como resultado un enriquecimiento menor para Ni, Cu, Zn y As, las concentraciones de Cu y Zn fueron superiores a los valores reportados para otras zonas costeras de México y Brasil; y Ni (núcleo 2) y Cu (todos los núcleos) superaron el punto de

referencia, lo que indicó que podrían ocurrir efectos adversos para la biota béntica local, finalmente sobre las proporciones de flujo de elementos traza coincidieron con el impacto del huracán de 1959, las tormentas tropicales de 1981 y 1987, y con los extensos cambios en el uso de la tierra por parte de la agricultura que comenzaron desde 1970.

Salamanca et al. (2021) en su trabajo titulado “Evaluación temporal del contenido de metales pesados en sedimentos de la bahía de Coronel, en Chile”, tuvo como finalidad estimar las variaciones de metales traza en el corer de sedimentos de la Bahía de Coronel durante los últimos 150 años, extrajeron un testigo y determinaron las concentraciones de Cd, Hg, Pb y Zn ,crearon un archivo geocronológico fundamentado en el análisis radioquímico del  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{226}\text{Ra}$ . Se obtuvieron las concentraciones de los metales Cd  $1,17 \mu\text{g g}^{-1}$ , Hg  $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ , Pb  $6,84 \mu\text{g g}^{-1}$  y Zn  $140,08 \mu\text{g g}^{-1}$  y en base a esta información obtenida establecieron que los metales como el Cd, Pb y Zn, mostraron una tendencia a incrementar desde los 45 cm (del 1965 ) hasta la superficie del testigo en sus concentraciones .Finalmente concluyeron la influencia las actividades antrópicas que comienzan su aumento desde de los años 70 y así ,logró ser utilizado como indagación inicial para futuros estudios sobre la evaluación de aportes de estos elementos en la zona costera de la comuna de Coronel.

Shah et al. (2020) en su trabajo titulado como “ Datación con  $^{210}\text{Pb}$  de sedimentos recientes de la plataforma continental del oeste de la India: factores que influyen en las tasas de sedimentación” tuvo como objetivo de determinar variaciones espaciales y temporales en la tasa de sedimentación en la plataforma continental del Mar Arábigo oriental entre Goa y Kochi , se muestreo 3 núcleos de sedimento marino en Goa , Karnataka del Norte y Karnataka Central respectivamente ,se usó el detector gamma de cristal de germanio de alta pureza (HPGe) para la datación de  $^{210}\text{Pb}$  , se obtuvo que las actividades ; en el primer núcleo a

profundidad de 21 cm (1,77 a 142,7 mBq gm<sup>-1</sup> ), el segundo núcleo de 26 cm (44,3 a 208,4 mBq gm<sup>-1</sup> ) y el último núcleo de 28 cm (4,82 a 129,8 mBq gm<sup>-1</sup> ) finalmente proporcionó la historia de la deposición de sedimentos aproximadamente de 1963 y se logró obtener una visión espacial de las tasas de sedimentación de la plataforma continental a lo largo de la costa occidental de la India

Ye et al. (2020) en su investigación denominada “Datación con <sup>210</sup>Pb para investigar las variaciones históricas y la identificación de diferentes fuentes de contaminación por metales pesados en sedimentos del estuario del río Perla, en el sur de China” tuvo como objetivo determinar la distribución espacial de metales pesados, establecer un registro histórico y las fuentes de contaminación, se muestreo diez sedimentos superficiales y un sedimento central, se determinó la concentración por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) de Mn, Fe y Al y oligoelementos de cromo Cr, Ni y Cu , Zn ,As, Cd y Pb y las actividades de Pb <sup>210</sup> en un detector de Ge de alta pureza (HPGe) . se obtuvo de los 10 cores muestreados de sedimento marino en el Cr el rango de 43.4 a 91 ppm, Ni 19.6 a 27.2 ppm, Cu 26 a 47.7 ppm, Zn 83.2 a 144.6 ppm, Cd 0.21 a 0.82 ppm y Pb 36.1 a 51.2 ppm, mientras que la actividad de Pb<sup>210</sup> varió desde 149,12 Bq/kg en la superficie a 54,42 Bq/kg en el fondo del core de sedimento marino. Finalmente se concluyó que los metales pesados como el Cd y Cu, sólo mostró una ligera contaminación en los sedimentos del núcleo; el Cd se enriqueció en los sedimentos, con un EF elevado superior a 5,0, debido principalmente a las actividades humanas.

Albuquerque et al.(2019) en su artículo denominado “Seguimiento de entradas históricas de Hg por geocronología de Pb-210 para el Complejo Estuarino de Itapessoca,

Pernambuco, Brasil'', tuvo como objetivo aplicar la geocronología  $^{210}\text{Pb}$  para el seguimiento del impacto de Hg en el Estuario del Complejo Itapes soca. a. El mercurio se cuantificó mediante espectrometría de absorción atómica, con una variación de 0,17 a 1,29 mg kg<sup>-1</sup> en sedimentos profundos. Obteniendo como resultados del  $^{210}\text{Pb}$  las tasas de sedimentación de 0,84 (0,07) cm año<sup>-1</sup> y 1,03 (0,22) cm año<sup>-1</sup> finalmente concluyeron que se presenció la contaminación por Hg aproximadamente desde 1965, así como también la precipitación extrema y sequía se relacionó con la distribución de las concentraciones de Hg en los sedimentos profundos.

### **1.3 Objetivos**

#### ***1.3.1 Objetivo General***

Evaluar la evolución histórica de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la Bahía del Callao.

#### ***1.3.2 Objetivos Específicos***

Cuantificar las concentraciones de arsénico (As), cromo (Cr), manganeso(Mn), hierro(Fe), cobalto(Co), zinc (Zn) y vanadio (V) mediante Análisis por Activación Neutrónica (NAA), y de plomo (Pb) mediante Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (ED-XRF), en el testigo de sedimentos de la Bahía del Callao.

Establecer la datación histórica de los sedimentos mediante la técnica de Pb-210 en la Bahía del Callao.

Evaluar la calidad ambiental de los sedimentos mediante la comparación con los límites establecidos en las Guías Canadiense de Calidad de Sedimentos (ISQG/PEL), identificando los metales que superen los niveles de efecto adverso.

#### **1.4 Justificación**

En la actualidad, los sedimentos marinos son una fuente de estudio intenso ya que en ellos se encuentra información de cambios ambientales, climáticos etc. A partir del fechado de sedimentos nos permitirá obtener una vista histórica de la evolución que estos sistemas naturales han sufrido en los últimos 150 años aproximadamente, al preservar en las diferentes capas que lo forman, una gran cantidad de información sobre los fenómenos naturales y antropogénicos que han ocurrido en ellos (J. Soto, 2000).

Esta investigación nos permitirá saber la distribución de la contaminación por metales pesados en el core sedimentario y su geocronología en la Bahía del Callao, ya que no contábamos con esta información y también podamos evaluar los impactos humanos tanto como cambios ambientales producidos en el tiempo.

Además al identificar las concentraciones de estos metales pesados en ambientes acuáticos es de gran importancia no solo por amenazas al mar , sino también a los recursos como la pesca ,representa un riesgo medioambiental a la salud humana debido a que comprenden a sustancias dañinas que se pueden bioacumular y biomagnificar en los organismos marinos y ser transferidos a los seres humanos a través de su consumo (Clark ,1997 ;Durá , 2004 ;Rodriguez , 2009; Rejomon, 2010 ;Luoma y Rainbow , 2011).

En el caso de que se encuentren niveles altos de contaminación podamos dar uso de políticas adecuadas, se tome acciones ambientales para la descontaminación de los sedimentos y así evitar el daño permanente del ecosistema marino. También estos datos serían útiles para próximas investigaciones relacionadas a temas de la salud que podría perjudicar a la población.

## **1.5 Hipótesis**

### ***1.5.1 Hipótesis General***

La actividad industrial y urbana en la Bahía del Callao a lo largo del tiempo ha influido en la evolución histórica de la contaminación por metales pesados en sus sedimentos marinos.

## **II. Marco Teórico**

### **2.1 Bases teóricas sobre la investigación**

#### **2.1.1. *Sedimentos marinos***

Los sedimentos marinos son depósitos finales de diversas sustancias provenientes tanto de procesos naturales como de actividades humanas en el fondo del océano. Estos sedimentos están compuestos por compuestos orgánicos persistentes, nutrientes, combustibles, radionúclidos, patógenos y metales pesados (Valdes y Castillo, 2014).

El análisis de los sedimentos marinos permite identificar los efectos de las actividades antrópicas y los procesos naturales en los ecosistemas acuáticos, proporcionando información valiosa sobre la historia ambiental de una determinada área (Corcoran, 2013; Salamanca y Camaño, 1994).

Los sedimentos de un sistema acuático son indicadores clave de la calidad ambiental del agua, ya que reflejan tanto las variaciones temporales de ciertos parámetros hidrológicos y químicos. Los depósitos sedimentarios desempeñan un papel crucial en la identificación, monitoreo y distribución de estos contaminantes, siendo fundamentales para evaluar y gestionar la salud de los ecosistemas acuáticos (Pineda, 2009).

#### **2.1.2. *Metales pesados***

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre. Algunos de estos metales, como el cobre, selenio y zinc, son esenciales para mantener el metabolismo humano. Sin embargo, concentraciones elevadas de estos metales pueden causar envenenamiento, como ocurre por la contaminación del agua potable a través de tuberías de plomo, altas emisiones en el aire cercanas a fuentes industriales, o a través de la cadena alimentaria (Calva y Torres, 2003). Los metales pesados en altas concentraciones son

peligrosos porque tienden a bioacumularse, es decir, a aumentar su concentración en organismos biológicos en comparación con el ambiente circundante (Capurro, 2022).

Los metales pesados pueden adsorberse en diversos materiales, como aluminosilicatos, óxidos de hierro y manganeso, carbonatos de calcio y materia orgánica. La capacidad de adsorción y liberación de estos metales depende principalmente del pH y de las condiciones redox del medio. Además, su distribución en diferentes fracciones geoquímicas está influenciada por las propiedades individuales de cada metal, la competencia por los sitios de adsorción en el sedimento, su capacidad para formar complejos y el grado de contaminación del sedimento (Fuentes et al, 2010).

**2.1.2.1. El zinc.** Es un elemento que, aunque no es abundante en la corteza terrestre, es ampliamente distribuido en la naturaleza. Sin embargo, en el cuerpo humano, es uno de los elementos esenciales más abundantes. Se ha demostrado que un consumo elevado en zinc en hombres está asociado con un mayor riesgo de cáncer avanzado de próstata, así como con la inhibición de los efectos beneficiosos de los bifosfonatos, así como una reducción en los niveles de lipoproteínas de alta densidad (HDL), lo que puede afectar negativamente la función inmune.(Rubio, 2007) .

**2.1.2.2. Arsénico.** El arsénico es una pequeña molécula que puede entrar fácilmente a las células y provocarles daños e incluso la muerte por múltiples mecanismos así la alta toxicidad del arsénico se puede explicar porque este metaloide interfiere directamente con la respiración celular (Calva y Torres, 2003).

La arsenicosis, es una enfermedad que se desarrolla debido a la exposición a elevadas concentraciones de arsénico inorgánico en el agua provocando una variedad de afectaciones en la salud humana, enfermedades cardiovasculares, gastrointestinales y efectos cancerígenos.(Reyes et al., 2016)

**2.1.2.3 Cromo.** El cromo ocurre al ingerir alimentos o agua contaminados o al respirar aire contaminado en el trabajo. Niveles altos de cromo (VI) pueden dañar la nariz y producir cáncer. Ingerir niveles altos de cromo (VI) puede producir anemia o dañar el estómago o los intestinos (Calva y Torres, 2003).

**2.1.2.4. Plomo.** Entre los efectos tóxicos del plomo destaca su acción sobre el riñón y sobre el sistema nervioso, reproductor, hematopoyético e inmune así la ingestión crónica de plomo se acompaña con frecuencia de anemias leves por inhibición de la síntesis de hemoglobina y reducción de la vida de los eritrocitos en circulación (Trujillo et al., 2019).

Vanadio

**2.1.2.5. El vanadio.** Es un elemento que puede resultar tóxico para los ecosistemas marinos, especialmente debido a su tendencia a acumularse en sedimentos y organismos marinos. Esto ocurre con mayor frecuencia en áreas cercanas a descargas industriales o sitios donde se emplean materiales que contienen este metal. Su acumulación puede causar efectos perjudiciales en los organismos marinos, incluyendo un menor crecimiento, alteraciones en la reproducción e incluso su muerte (Schiffer y Liber, 2017), además el vanadio (V) podría causar la alteración de la homeostasis de iones como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  e inducir estrés oxidativo. Estos mecanismos combinados dañan las branquias y otros órganos donde se acumula, afectando la función respiratoria y cardiovascular. Esto explicaría la mortalidad observada en peces e invertebrados. En conjunto, el daño oxidativo y la pérdida de equilibrio iónico resultan letales (Gillio Meina et al., 2020).

### **2.1.3. Otros metales**

**2.1.3.1. Manganeso.** es un elemento traza necesario en pequeñas cantidades para el crecimiento, desarrollo y función adecuada de los seres humanos. Sin embargo, en exceso, puede convertirse en un potente neurotóxico. Se ha informado que el manganeso afecta la actividad mitocondrial, lo que puede tener implicaciones significativas para la función celular y la salud en general (Ramírez y Azcona, 2017).

**2.1.3.2. Cobalto.** Cumple un papel dual: es esencial para organismos como el fitoplancton y las bacterias al ser parte de la vitamina B12, crucial para su crecimiento, pero en altas concentraciones puede ser tóxico, afectando la reproducción y supervivencia de especies marinas. Además, se bioacumula en los tejidos, impactando las redes tróficas. Fuentes antropogénicas, como la minería y vertidos industriales, aumentan sus niveles, generando preocupación por sus efectos a largo plazo en los ecosistemas marinos (Achterberg y Braungardt, 1999).

**2.1.3.3. Hierro.** A pesar de que el hierro es esencial para el cuerpo humano, un exceso de este elemento puede ser perjudicial para las células y los tejidos. En circunstancias normales del cuerpo, la cantidad total de hierro está influenciada por mecanismos genéticamente regulados que controlan su absorción. Sin embargo, en diversas enfermedades, ya sean de origen genético o adquiridas, puede ocurrir una acumulación excesiva de este micronutriente (Toxqui et al., 2010).

#### **2.1.4. Muestreo de core sedimentario**

Para realizar una reconstrucción histórica de cambios ambientales a partir del estudio de la columna sedimentaria, es necesaria la obtención de un core sedimentario inalterado, que permita tener muestras donde las propiedades estén bien preservadas. Uno de los factores más importantes a evitar es el mezclado de los estratos sedimentarios. Cuando se muestrea sedimentos es necesario minimizar los riesgos ya que en el interior del tubo muestreador quedan residuos de sedimento adheridos a las paredes, lo cual es posible contaminar las muestras más profundas con restos de las muestras más superficiales y por ello es importante saber lo mejor posible sobre las características sedimentológicas, batimétricas y hidrodinámicas, así también como las actividades antropogénicas que se desarrollan en sus alrededores, como por ejemplo el dragado de zonas próximas a puertos. (Sanchez Cabeza, 2012)

Hay 2 tipos de problemas por el propio equipo de muestreo que pueden afectar considerablemente la representatividad de la muestra que son ocasionados comúnmente:

A) La compresión del core, que provoca la distorsión del registro de sedimentario.

B) La pérdida de la capa superficial del core (interfase agua-sedimento) que está contenida el material más reciente. (Sanchez Cabeza, 2012).

#### **2.1.5. Características del sitio de muestreo**

Para reconstruir la historia de contaminación mediante núcleos sedimentarios, el sitio ideal debe:

-Tener bajo oxígeno (hipoxia/anoxia) para limitar la actividad biológica y preservar los estratos.

-Evitar zonas con perturbaciones (arrastre, dragado o embarcaciones) que mezclen los sedimentos.

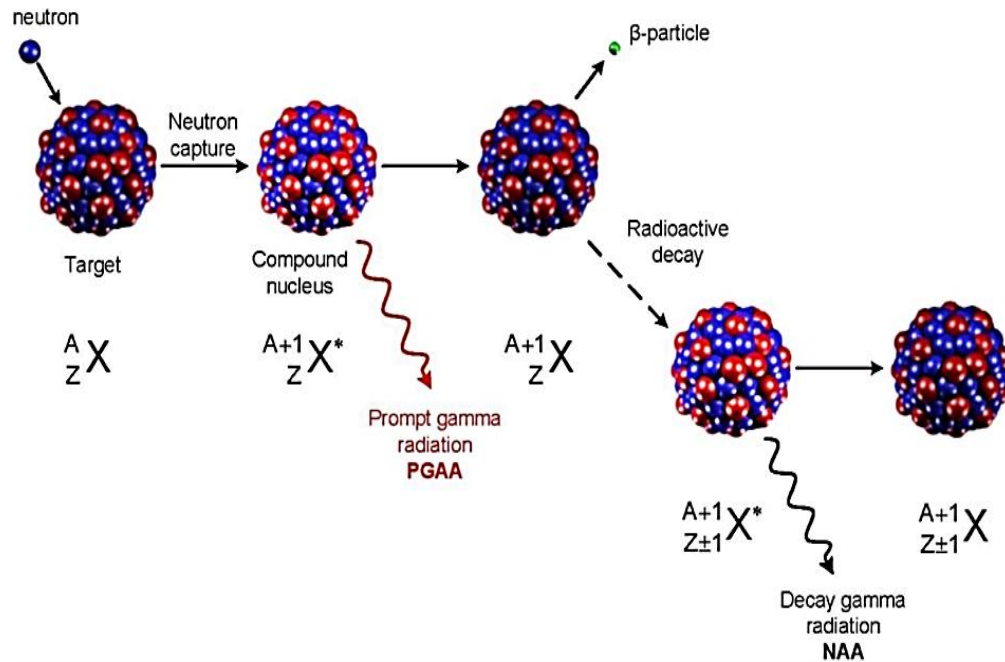
-Estar influenciado por fuentes contaminantes (industriales o cambios de uso de suelo), pero sin dispersión excesiva.

Esto garantiza un registro sedimentario intacto para análisis históricos precisos ( Ruiz-Fernández y Sanchez-Cabeza, 2019).

#### **2.1.6. Técnicas Nucleares y analíticas**

**2.1.6.1 Análisis por Activación Neutrónica (AAN).** Esta técnica se caracteriza por ser no destructiva, lo que significa que no altera la muestra que está siendo analizada; además, ofrece una alta sensibilidad, selectividad, precisión y exactitud en la detección y cuantificación de diferentes elementos presentes en la muestra (Das, 2023) .

Consiste en la interacción de neutrones con los núcleos de los átomos para la obtención de isótopos radioactivos. Los isótopos de nueva formación liberan energía en forma de radiación electromagnética como los rayos gamma que es característica de cada isótopo y puede ser detectada y cuantificada para determinar la concentración de elementos específicos en la muestra (Fournier et al., 2009) .

**Figura 1.***Reacción nuclear de la captura neutrónica*

*Nota:* Tomado de Internet- NMI3

La activación de neutrones consiste en irradiar un núcleo con neutrones, lo que genera un núcleo compuesto en estado excitado debido a la energía de ligadura, este núcleo se desexcita emitiendo rayos gamma, alcanzando una configuración más estable, en algunos casos, se forma un núcleo radiactivo que decae más lentamente (Glascok et al., 2017). Los métodos de activación neutrónica se clasifican en dos: PGNAA (análisis con emisión de rayos gamma instantáneos, medidos durante la irradiación) y DGNAA (análisis con emisión de rayos gamma diferidos, medidos durante el decaimiento radiactivo), el método AAN se basa en este último. (Das et al., 2023).

La técnica de análisis por activación neutrónica se aplica en diversas áreas, como la geología, donde se estudian suelos, minerales y rocas para analizar la geoquímica de las rocas ígneas y los elementos de tierras raras; también se utiliza en muestras humanas para investigar

oligoelementos relacionados con la salud, abarcando tejidos duros y blandos; además se emplea en el monitoreo ambiental para estudiar aire, agua, suelo, plantas y animales; arqueología, ciencia de materiales y otros campos diversos.(Munita et al., 2019).

**A. Método K0.** Surgió para optimizar el análisis por activación neutrónica, reemplazando procedimientos tradicionales con un sistema simplificado. Su principal innovación consiste en resumir conjuntos de datos nucleares, ya sean experimentales o teóricos, en un solo factor unificado: el Ko (Montoya , 1995).Este método simplifica el proceso experimental al dar uso un único estándar generalmente oro y evita la necesidad de múltiples patrones, reduciendo así errores sistemáticos (Acharya et al., 2008).

Para determinar la concentración de cada elemento usamos la siguiente ecuación 1:

$$\rho = \frac{\left( \frac{N_p / t_m}{W \cdot S \cdot D \cdot C} \right)_x \cdot \frac{k_{0,c}}{k_{0,x}} \cdot \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_x} \cdot \frac{f + Q_{0,c}(\alpha)}{f + Q_{0,x}(\alpha)}}{\left( \frac{N_p / t_m}{w \cdot \rho \cdot S \cdot D \cdot C} \right)_c} \quad (1)$$

Dónde:

$X$  = Elemento químico en la muestra

$c$  = Comparador co-irradiado;

$\rho$  = Concentración del elemento,

$N_p$  = Área del pico,

$t_m$  = Tiempo de medición,

$W$  = Masa de muestra,

$S$  = Factor de saturación,  $S = 1 - \exp(-\lambda t_d)$ ,  $t_d$  = tiempo de decaimiento

$D$  = Factor de decaimiento,  $D = 1 - \exp(-\lambda t_d)$

$C$  = Factor de conteo,  $C = [1 - \exp(-\lambda t_c)]/\lambda t_c$

$w \cdot \rho$  = Masa del comparador

$k_0$  = Constante tabulada para el nucleído a analizar y del comparador oro,

$\varepsilon$ , es la eficiencia de detección del pico de interés a la distancia de medición y  $f + Q_0$ , son respectivamente, la razón de flujo térmico y epitérmico y la relación entre la sección transversal y la integral de resonancia corregida para una distribución no ideal de flujo de neutrones epitérmicos.  $\alpha$ , parámetro de la posición de irradiación que mide la desviación de la distribución del flujo neutrónico epitérmico de la forma  $1/E$ , aproximando por una dependencia

$$1/E^{1+\alpha} Q_{(\alpha)}, \{(Q_0 - 0.429)\bar{E}_r^{-\alpha} + \frac{0.429}{[(0.55)^\alpha(2\alpha+1)]}\}, \text{ donde; } Q_0 = \frac{I_0}{\sigma_0},$$

$I_0$  = Integral de resonancia,  $I_0 = \int_{0.55\text{eV}}^{\infty} \sigma(E) dE/E$

$\bar{E}_r$  = Energía efectiva de resonancia en eV

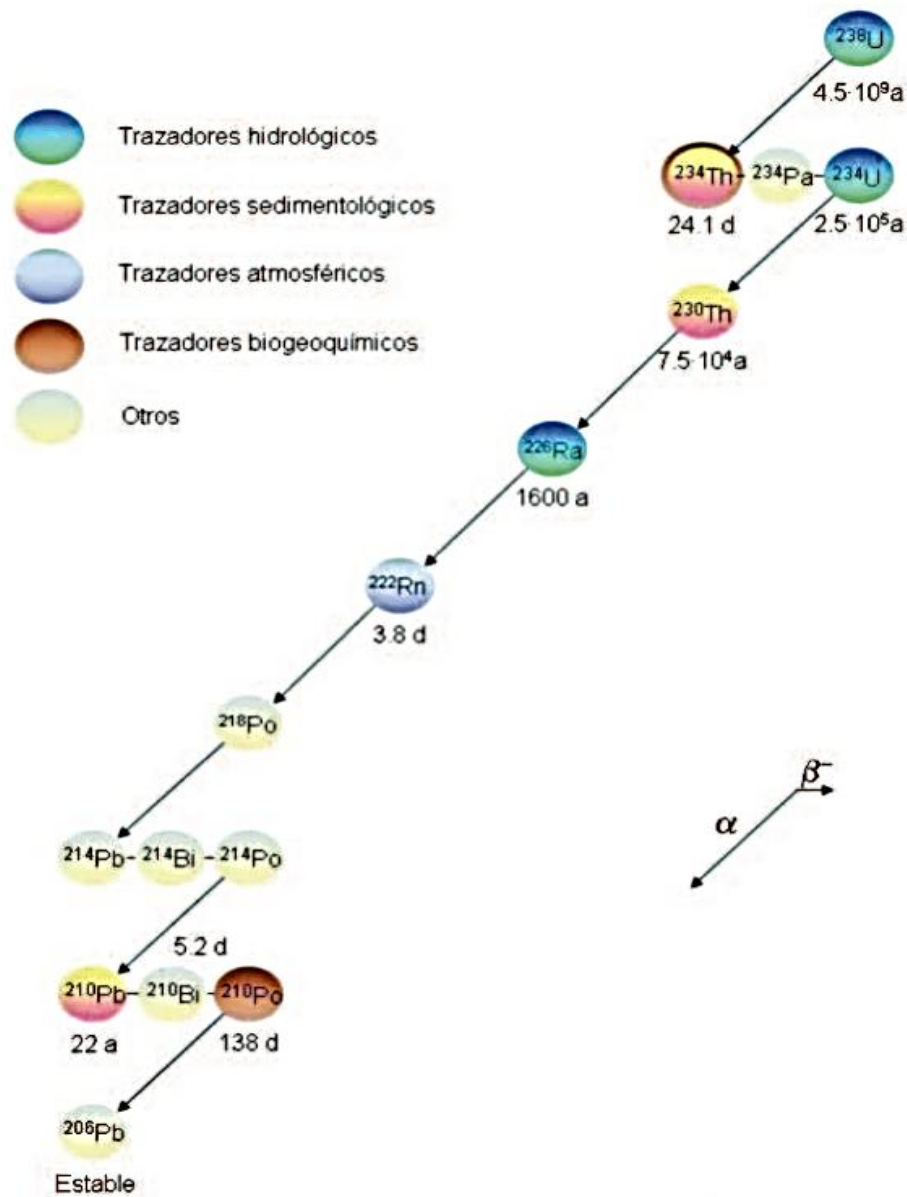
Si bien el método elimina las incertidumbres asociadas con el uso de múltiples estándares de referencia, introduce pequeñas incertidumbres propias conocidas como incertidumbres de  $K_0$ , que generalmente son incertidumbres manejables y no afectan sustancialmente la precisión del método. (Correa Puerta, 2012).

### **2.1.7. Análisis de fechado por Pb210**

El  $^{210}\text{Pb}$  es un isótopo radiactivo perteneciente a la serie de decaimiento radiactivo del  $^{238}\text{U}$ , cuyos productos de desintegración incluye el  $^{226}\text{Ra}$ , el  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , el  $^{210}\text{Bi}$ , y como producto final el isótopo estable  $^{210}\text{Pb}$ . Se encuentra de forma natural con una vida media de 22.26 años (Luque Marín, 2003).

**Figura 2.**

*Cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$  a  $^{210}\text{Po}$*



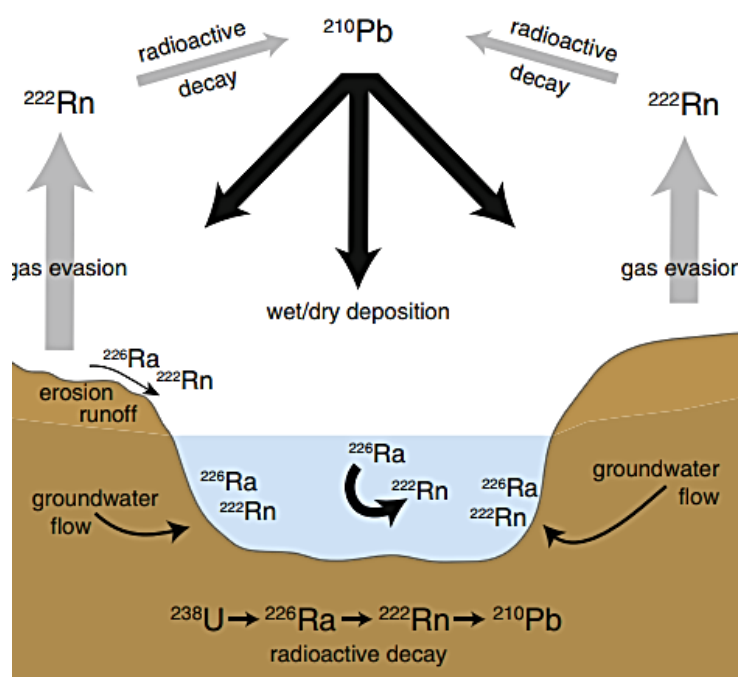
*Nota:* tomado de Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando  $^{210}\text{Pb}$ : Modelos, Validación y Aplicaciones, por Sanchez Cabeza, 2012.

En el aire, el  $^{210}\text{Pb}$  se adhiere a partículas de polvo, gotas de agua, cae de la atmósfera por precipitación y se acumula en la superficie de los suelos, glaciares, sedimentos lacustres, marinos y estuarios, entre otros ; lo que permite la estimación de las tasas de sedimentación y el cálculo de las edades por estrato en la columna de sedimento en un rango de tiempo de 100

a 150 años (Appleby y Oldfield, 1992) se puede establecer un registro de las actividades antropogénicas en el ambiente, lo que resulta útil para evaluar los cambios ambientales ocurridos a consecuencia del crecimiento y desarrollo industrial de muchas áreas urbanas (Cearreta et al., 2022).

**Figura 3.**

*Transporte y deposición del Pb 210 en sedimentos*



*Nota:* Tomado de  $^{210}\text{Pb}$  Dating , Swarzensk ,2014, Encyclopedia of Scientific Dating Methods.

Así, la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  total en los sedimentos se determina indirectamente a través del análisis de la actividad de su descendiente  $^{210}\text{Po}$ ; lo cual requiere una separación radioquímica previa a la medición, por lo que es una metodología relativamente laboriosa. Sin embargo, este análisis es ventajoso porque necesita cantidades pequeñas de muestra (usualmente  $<0,5$  g), unos pocos días de conteo en el detector y tiene un límite de detección muy bajo ( $<1\text{Bq kg}^{-1}$ ). (Cearreta et al, 2022).

Para analizar las variaciones temporales en los aportes de metales en sistemas costeros, se emplean trazadores geoquímicos asociados al sedimento (Appleby y Oldfield, 1978). Estos estudios comúnmente utilizan radioisótopos naturales con distintas vidas medias como trazadores (Pineda, 2009), los cuales permiten establecer cronologías precisas de los depósitos sedimentarios.

**2.1.7.1. Cálculo de profundidad de masa acumulada.** Para realizar estudios de datación en sedimentos, es fundamental abordar el problema (Pineda, 2009) de la compactación. Este fenómeno implica una reducción progresiva del contenido de agua en una capa de sedimento a medida que es enterrada (lo que conlleva una disminución de la porosidad), debido al aumento del peso del sedimento que se acumula por encima de esa capa (Appleby y Oldfield, 1983).

**2.1.7.2. Modelo de datación.** La elección del modelo para fechar con  $^{210}\text{Pb}$  depende del análisis del perfil del isótopo, que indica si la sedimentación ha sido constante o variable en el tiempo. Se recomienda comenzar con el modelo más simple, CFCS (Concentración Constante de Sedimentación Constante), el cual asume una acumulación uniforme de sedimentos. Si se observan variaciones en los niveles, puede considerarse un modelo más complejo (Flores-Vanegas, 2014). Si la tasa de sedimentación ha sido constante a lo largo del tiempo, se espera que haya una correlación estadísticamente significativa ( $P < 0.05$ ) entre  $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  y la masa acumulada. Sin embargo, si hay una considerable dispersión entre los puntos y el coeficiente de correlación  $r < 0.90$ , es posible que esto se deba a cambios en las características del sedimento o a una variación en la tasa de acumulación de sedimentos. (Appleby, 2001)

**A. Modelo de Concentración Constante de Sedimentación Constante (CFCS).** Los modelos para fechar perfiles de  $^{210}\text{Pb}$  en núcleos de sedimento no perturbados se utilizan para estimar la edad de las capas sedimentarias en función de la profundidad, utilizando el isótopo radiactivo del Pb 210. Entre los más comunes se encuentran el modelo CFCS (Concentración Constante de Sedimentación Constante) (Bojórquez-Sánchez, 2017) .En el modelo CFCS, las tasas de suministro de  $^{210}\text{Pb}$  y de sedimentación se mantienen constantes. En consecuencia, la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  disminuirá a lo largo del perfil debido a su decaimiento radiactivo natural (Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012) .

**B. Modelo de tasa de suministro constante (CRS).** El modelo CRS asume que la cantidad total de  $^{210}\text{Pb}$  excedente que llega a la interfaz entre el agua y el sedimento se mantiene constante, sin importar cómo cambie la tasa de sedimentación. En este contexto, la actividad inicial de  $^{210}\text{Pb}$  excedente es inversamente proporcional a la tasa de sedimentación (Bernal et al, 2010) .

#### **2.1.8. Espectrometría de fluorescencia de rayos x de dispersión de energía (EDXRF)**

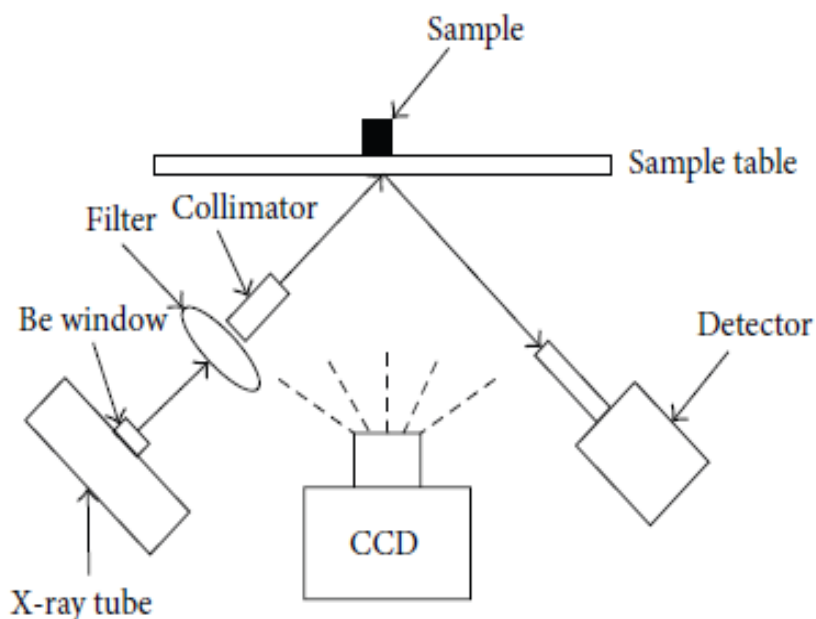
La espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF) ofrece múltiples ventajas para la determinación del contenido elemental proporciona un método rápido y no destructivo para el análisis de trazas (Yeung et al, 2003) , además tiene la capacidad de detectar una amplia gama de elementos, incluso varios al mismo tiempo; es no invasiva, rápida, precisa y es ecoamigable . (Yao et al, 2015).

Con EDXRF emplea un tubo de rayos X para excitar la muestra, donde el detector, junto con la electrónica asociada, cuenta y clasifica, según la energía, todos los fotones que lo alcanzan donde finalmente se visualiza en un espectro, el uso de un filtro permite evitar la sobrecarga del detector al filtrar parte de la radiación excitante. Al desviar la radiación de rayos

X en un ángulo de 90 grados, se induce polarización, lo que reduce el fondo espectral en el espectro analizado. (Schramm, 2016) .

**Figura 4.**

*Representación gráfica del subsistema de trayectoria de luz*



*Nota:* Tomado de Element Analysis Based on Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, por Yao ,2015, Advances in Materials Science and Engineering, p.3 .

#### **2.1.9. Factor de enriquecimiento**

Para distinguir los aportes naturales de los antrópicos en metales y evaluar su impacto, se calculó el factor de enriquecimiento (FE) tomando como referencia la corteza terrestre ; este índice, normalizado con el Fe como elemento conservativo, permite reducir la variabilidad granulométrica y analizar tendencias geoquímicas, además de aportar información sobre la

dinámica de contaminantes inorgánicos en distintos ambientes (María Fuentes-Hernández y Octavio Sanguinetti Gamboa, 2019) . Para la normalización de los datos se usa el Fe como elemento de referencia, debido a que suele encontrarse en altas concentraciones naturales, su distribución no guarda relación con otros metales pesados y rara vez se ve influenciado por fuentes antrópicas (Deely Jeanne M y Fergusson Jack E, 1994).

### **III. Método**

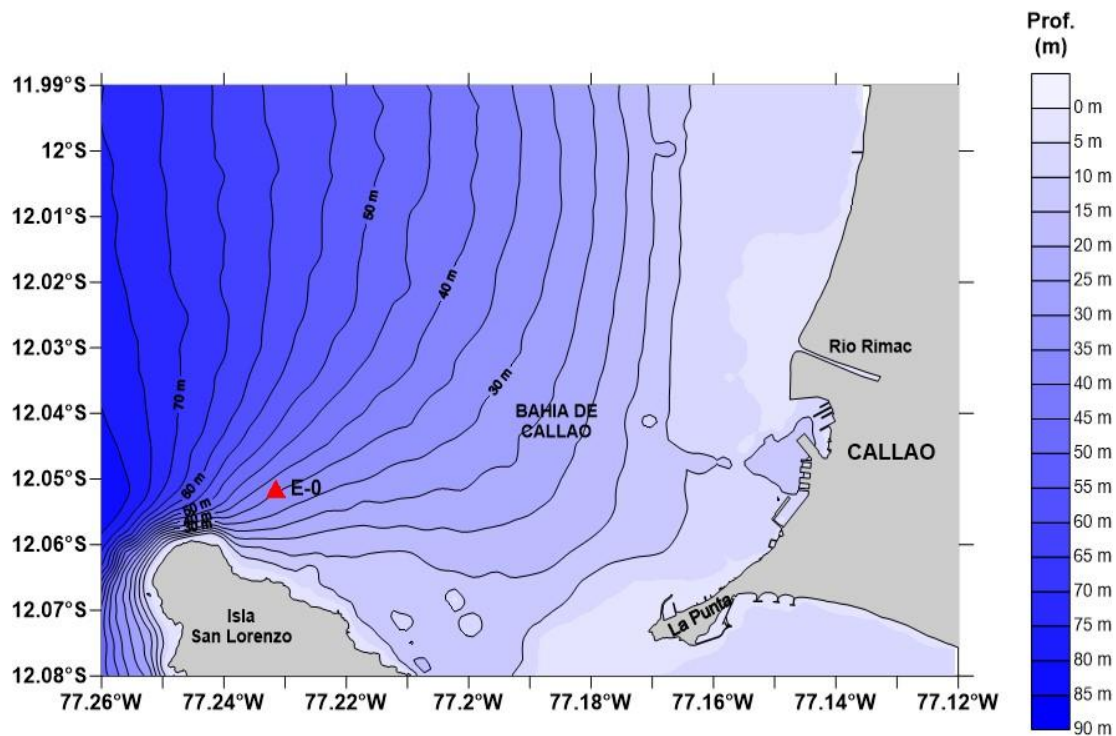
#### **3.1 Tipo de investigación**

El tipo investigación será experimental y explicativa, puesto que se realizará una recolección muestras y serán analizados en los laboratorios de INDE, con los datos obtenidos se determinará la distribución de la contaminación por metales pesados en el core sedimentario y su geo cronología.

#### **3.4 Ámbito temporal y espacial**

La bahía del Callao se encuentra separada de la bahía de Lima por la península de La Punta en las coordenadas  $12^{\circ}02'34''\text{S}$   $77^{\circ}10'13''\text{O}$  , el estudio de muestreo se realizará por IMARPE en la estación cero en la posición  $12^{\circ}02.949'\text{S}$ ,  $77^{\circ}13.893'\text{W}$  a 43 m de profundidad , localización que se observa en la figura 4 .

Para el tratamiento de la muestra se realizó en las instalaciones de Geología Marina del Instituto del Mar del Perú (IMARPE) ubicado en esquina Gamarra y General Valle S/N Chucuito Callao y los análisis químicos, se utilizaron las instalaciones del Laboratorio de Técnicas Analíticas, perteneciente al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), ubicado en la Av. José Saco Km. 13, Carabayllo.

**Figura 5.***Estación 0 de la Bahía del Callao*

### 3.3 Variables

#### 3.3.1. Variable Independiente

Composición de metales pesados

#### 3.3.2. Variable Dependiente

Variabilidad de los metales pesados a lo largo del tiempo

### 3.4 Población y Muestra

#### 3.4.1. Población

Los sedimentos marinos de la Bahía del Callao.

#### 3.4.2. Muestra

Los sedimentos marinos muestreados el día 16 de febrero del 2022, se obtuvo 68 muestras de sedimentos.

### 3.5 Instrumentos

- Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EXP-1 de Amptek)
- Detector Gamma (Canberra GC4018)
- Balanza Analítica (Mettler Toledo XP 205)
- Selladora (Impulse Sealer)
- Estufa (Memmert)
- Espectrometro alfa (ORTEC).
- Plancha térmica
- Homogeneizador
- Cápsulas de polietileno
- Micropipeta de 10 – 100 µl (Eppendorf)
- Papel Aluminio
- Bolsas de polietileno
- Calibrador de Europio 152 (OIEA)
- Tijeras de acero inoxidable
- Placa Petri
- Espátula de teflón
- Pipetas pasteur
- Agua destilada
- Agua Milli-Q
- Solución estándar de Zn (SRM-NIST 3168A)
- Solución estándar de Mo (NIST 3134)

- Solución de Oro 1000 ppm (Chemical Company)
- Ácido Nítrico (MERCK)
- Ácido Clorhídrico(MERCK)
- Ácido fluorhídrico (MERCK)
- Ácido ascórbico
- Nitrógeno líquido
- Licowax
- Alcohol
- Parafina
- Agitadores magnético
- Trazador de Po 209
- Material Certificado de Referencia IAEA 6200

### **3.6 Procedimientos**

#### ***3.6.1. Procedimiento para el tratamiento del core de sedimento marino***

Ya obtenido el core de sedimento marino; procedemos a separar el agua superficial (sobrenadante) con una jeringa de plástico. Luego se superpuso el core de sedimento en una base que contiene un tubo ejerciendo presión dirigiéndolo hacia arriba, donde así se realizó el corte con un aro de espesor de 1cm y una espátula donde se visualizó en la figura 5 , se guardó en bolsas de polietileno y etiquetó cada muestra con su respectivo código según el manual *Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando  $^{210}\text{Pb}$ : Modelos, Validación y Aplicaciones* del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) anotando primero el código del proyecto, código de país, fecha, estación de muestreo, intervalo del core ,finalmente se obtuvo 68 muestras de sedimento marino.

**Figura 6.**

*Corte del core de sedimento marino*



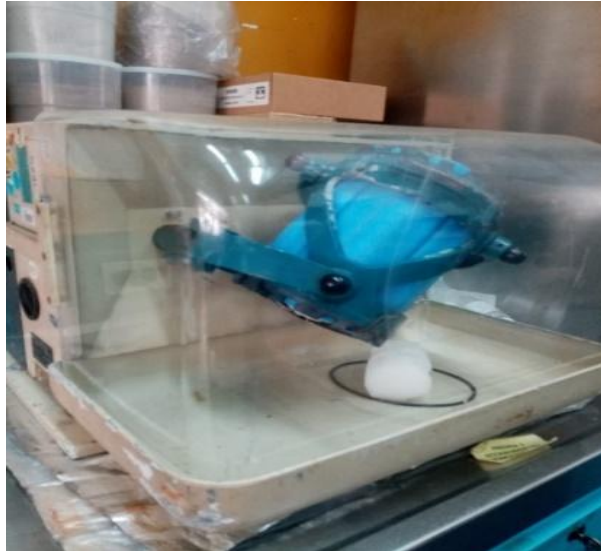
Después de este proceso se llevó las muestras a refrigeración para conservarla, posteriormente se realizó el secado en una estufa a temperatura por debajo de los 45°C para reducir la pérdida de ciertos elementos volátiles. Después de 4 semanas se obtuvo la muestra seca, se molió en un mortero de ágata y finalmente se tamizó a 230  $\mu\text{m}$  para analizarlo en los siguientes métodos.

### ***3.6.2. Procedimiento de Análisis por Activación Neutrónica***

Una vez molida, la muestra se mezcló con el aglutinante Licowax. Aproximadamente 200 mg de la muestra y 67 mg de Licowax se colocaron en un frasco y luego se llevó esta mezcla al homogeneizador, donde permaneció por al menos media hora, como se muestra en la figura 7.

**Figura 7.**

*Homogeneización de la muestra*



Después de homogeneizar la muestra, se utilizó una espátula para colocar aproximadamente 300 mg de la mezcla homogénea en un pastillero. Luego, el pastillero se llevó a una prensa hidráulica, donde se aplicó una presión de entre 9 y 10 toneladas para compactar la muestra. El resultado fue una pastilla con un diámetro de 13 mm, tal como se muestra en la figura 8.

**Figura 8.**

*Prensa para analizar pastillas*

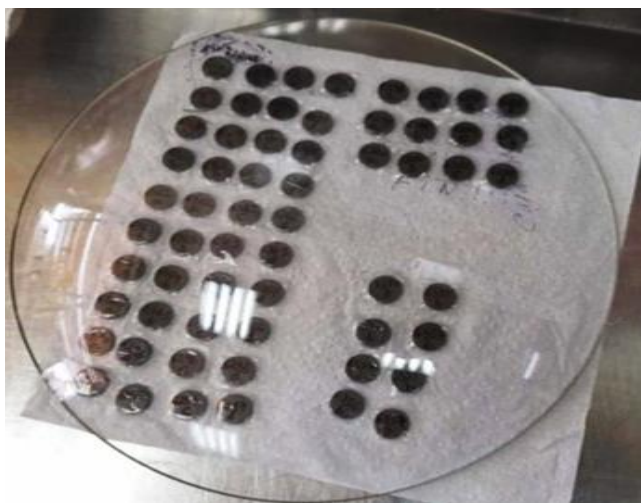


En el laboratorio, los filtros fueron sometidos a un período de acondicionamiento de 24 horas. Este proceso se lleva a cabo en un entorno controlado, con la temperatura mantenida a 20 °C, con un margen de  $\pm 2$  grados y una humedad relativa del 65%. Posteriormente, utilizando pinzas de teflón y guantes de nitrilo, se procedió a colocar el filtro en la balanza analítica de 5 decimales. La medición se realizó en triplicado, anotando el peso del filtro de cuarzo.

Después de obtener la pastilla, se retiró cuidadosamente del pastillero y se llevó a pesar en una balanza, utilizando una bolsita de polietileno para su manipulación. Luego, se codificó para identificarla adecuadamente. Se prepararon un total de cuatro réplicas de cada muestra, como se muestra en la figura 9: dos réplicas se destinaron para el análisis de elementos de vida corta y las otras dos para el análisis de elementos de vida intermedia y larga.

**Figura 9.**

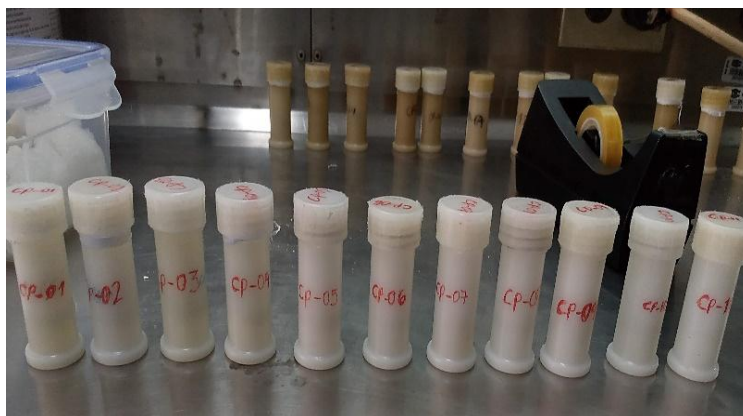
*Pastillas de sedimento marino*



En la fase siguiente, será la preparación de los comparadores, se elaboró una solución de oro con una concentración de 0.86025 mg/kg, utilizando una micropipeta, se adicionaron 100  $\mu$ l de esta solución a un filtro de Whatman 42, previamente recortado a un tamaño de 2x2 cm. Se colocó en cada frasco de polietileno (can) una réplica de pastilla, junto con el patrón de oro (Au) y el material de referencia certificado del IAEA 6200 de sedimento marino. Todos los frascos fueron sellados adecuadamente para su posterior irradiación en el sistema neumático del reactor como se muestra en la figura 10.

**Figura 10.**

*Frasco de polietileno*



Las muestras encapsuladas fueron irradiadas durante 600 segundos para elementos de vida corta, utilizando una potencia de 0.20 MW. Para los elementos de vida intermedia-larga, la irradiación se realizó durante 900 segundos a una potencia alta de 5 MW en el sistema neumático del reactor como se muestra en la figura 11. Posteriormente, las muestras fueron transferidas utilizando aire comprimido después del retorno del canal irradiado. Finalmente, las muestras fueron colocadas en la campana radioquímica para su posterior medición

**Figura 11.**

*Posición sistema neumático del reactor*



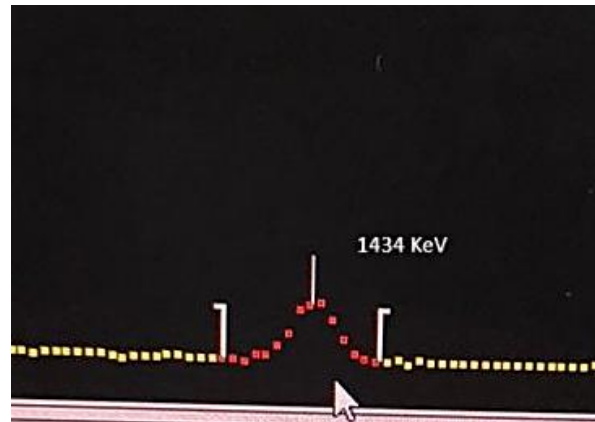
Para la calibración del sistema, se utilizó un detector gamma de germanio hiperpuro. El ajuste del detector se realizó con una fuente de energía certificada de europio-152, que se posicionó a una distancia de 50 mm del detector. Se tomaron en cuenta las energías características asociadas con el europio-152: 121.8, 344.3, 778.9, y 1408.3 keV. El procedimiento para la calibración se observa en la figura 12.

**Figura 12.**

*Fuente de europio 152*

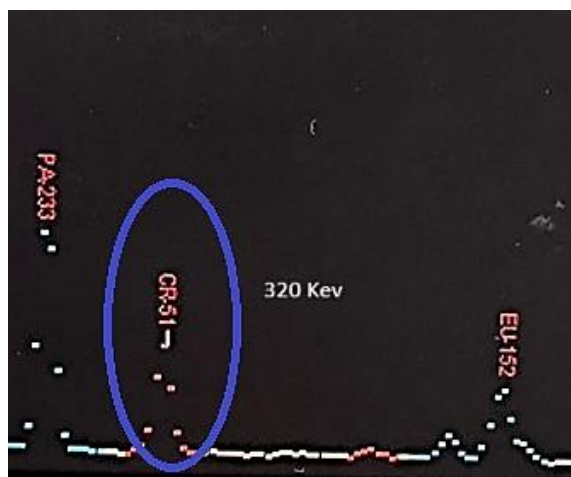


Las mediciones se realizaron utilizando un detector GAMMA con una eficiencia relativa del 40%. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software Genie 2K, versión 2.0, como se observa en la figura 13 adjunta. Para medir los elementos de vida corta, como el vanadio y el manganeso, se llevó a cabo una medición inmediata con una duración de 600 segundos.

**Figura 13.***Espectro del Vanadio**Nota: Obtenido del software Genie 2k*

Para los elementos de vida intermedia, como el Arsénico, se esperó un periodo de decaimiento de 6 días antes de realizar la medición. Cada muestra se cuantificó durante 1 hora.

Para el elemento de vida larga, como el Cromo, hierro, Cobalto y Zinc como se muestra en la figura 14, también se esperó un periodo de decaimiento de 6 días antes de realizar la medición. Cada muestra se cuantificó durante 20,000 segundos utilizando un detector de Germanio Hiperpuro.

**Figura 14.***Espectro del Cromo**Nota: Obtenido del software Genie 2k*

Para determinar las concentraciones de los metales pesados, se utilizaron los siguientes datos experimentales: la masa de la muestra, la fecha de irradiación, la hora de inicio y salida de la muestra irradiada, así como la distancia del detector. Estos datos fueron procesados utilizando las macros desarrolladas en el laboratorio para el análisis y cuantificación de los resultados.

### **3.6.3. Procedimiento de datación de Pb210**

El proceso inicia con la preparación de la muestra: se toma un recipiente de teflón con tapa hermética y se pesa 0.5 gramos de sedimento seco y molido. A continuación, se agregan 50 µl de trazador de polonio-209 ( $^{209}\text{Po}$ ), y se registra el peso del conjunto, como se muestra en la figura 15.

**Figura 15.**

*Pesado del sedimento marino más el trazador Po209*



Luego le añadí 5 ml de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), 4 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ) y 1 ml de ácido fluorhídrico concentrado ( $\text{HF}$ ). Luego, se dejaron reposar durante unos 30 minutos para permitir que los ácidos comiencen a actuar. Posteriormente, el recipiente se cerró herméticamente y se calentó a  $150^\circ\text{C}$  durante 8 horas, siguiendo el procedimiento que se muestra en la figura 16.

**Figura 16.**

*Proceso de digestión*



Una vez completado el proceso de digestión, se abrió el recipiente para enjuagar la tapa con ácido clorhídrico concentrado (HCl). El enjuague resultante se vertió en un vaso de teflón. Luego, la mezcla de ácidos del recipiente original se evaporó a una temperatura controlada, que no superara los 90°C, hasta alcanzar la sequedad. Se añadió una pequeña cantidad de ácido clorhídrico concentrado para disolver los residuos y se dejó evaporar nuevamente hasta que el contenido estuviera completamente seco.

**Figura 17.**

*Proceso de evaporación*



Se resuspendió el residuo usando 20 ml HCl 0.5N, transfiriendo la solución de la muestra a un tubo de centrifuga de 50 ml. Se centrifugó a 4000 rpm por 10 minutos y recuperó la solución sobrenadante en un vaso de precipitado de 250 ml.

**Figura 18.**

*Proceso de centrifugación*



Los discos de plata de 2 cm de diámetro, 0.25 cm de espesor se limpió con una solución limpia-plata para eliminar rastros de oxidación frotando la parte que se va a usar para deposición con una franela limpia con la solución. Luego se lavó con agua de la llave, agua desionizada y metanol y finalmente se dejó secar y lo colocamos en bolsa ziploc pequeña o sobre encerado.

**Figura 19.**

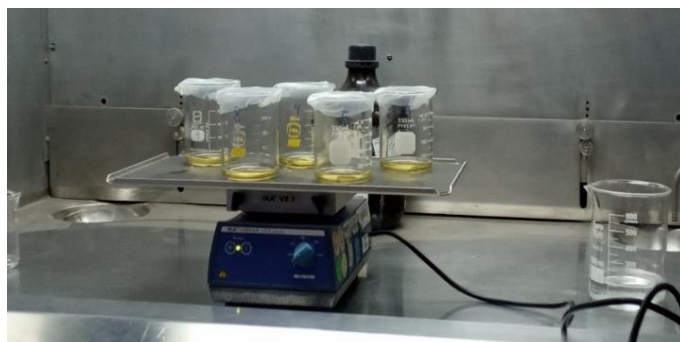
*Preparación de disco de plata*



Se adicionó ácido ascórbico para reducir el Fe ( $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ ) que es el que interfiere con el deposito del isótopo Po, luego se colocó el disco de plata en el fondo del vaso de precipitado con la cara pulida hacia arriba y colocar el vaso de precipitado en un agitador orbital, a temperatura ambiente, durante 8 horas. Finalmente, el disco de plata del vaso de precipitado, lo enjuagamos con  $\text{H}_2\text{O}$  des ionizada, alcohol metílico y se dejó secar como se observa en la figura 20.

**Figura 20.**

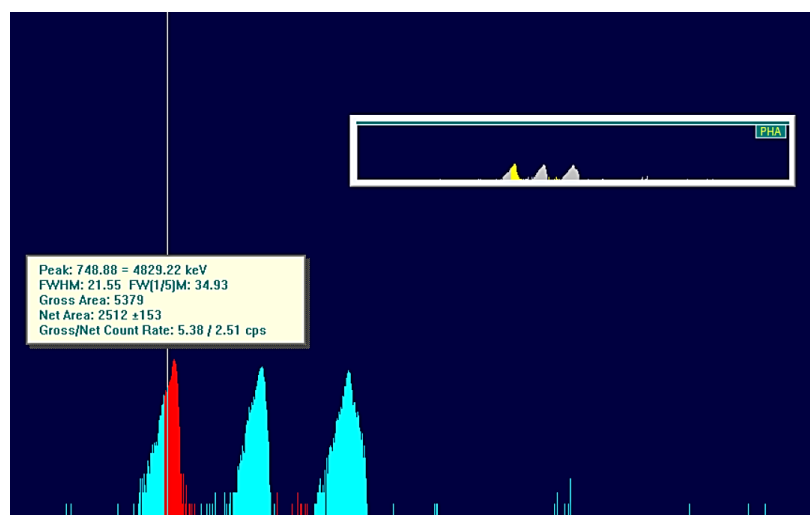
*Deposición de Po 210*



Antes de realizar la medición realizamos la calibración del espectrómetro alfa con una fuente de U233, Pu 239 ,240 y Am 241; representando las energías 4824.2, 5154.3 y 5491.5 respectivamente.

**Figura 21.**

*Calibración de espectrómetro alfa*

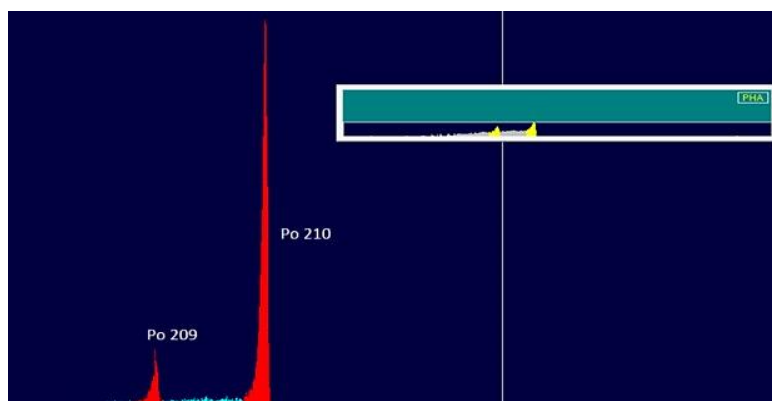


*Nota: Obtenido del software Maestro.*

Para la medición se colocó el disco de plata en el detector alfa y se mide por 400 000 s donde se observará los espectros tanto como el trazador de  $^{209}\text{Po}$  (lado izquierdo) y  $^{210}\text{Po}$  (lado derecho) de la muestra como se observa en la siguiente figura 22.

**Figura 22.**

*Espectro de medición del disco de plata*



*Nota: Obtenido del software Maestro.*

### 3.6.4 Procedimiento del cálculo de la actividad del Pb210

**3.6.4.1. Pb total.** La determinación de la actividad de cada segmento de sedimento marino se realizó siguiendo el procedimiento descrito por J. Sanchez-Cabeza (2012), el cual emplea la Ecuación 2.

$$Act(Pb^{210}) = \frac{\text{cuentas}(Po^{210}) \times \text{actividad}(Po^{209})}{\text{cuentas}(Po^{209}) \times \text{masa(muestra)}} \times \text{Volumen}(Po^{209}) \quad (2)$$

Donde:

Cuentas(Pb210): número de cuentas netas del pico de Pb210.

Actividad(Pb209): actividad del trazador Po 209 (Bq ml<sup>-1</sup>)

Volumen (Pb 209): volumen del trazador añadido(ml)

Cuentas(Pb209): número de cuentas del pico de Po209

Masa(muestra): cantidad de la muestra analizada(kg)

**3.6.4.2. Pb soportado.** Se determina mediante el Ra-226, el cual ha sido medido en la muestra con un detector tipo pozo. Este dispositivo está diseñado para medir la actividad radiactiva, especialmente en muestras contenidas en frascos o contenedores cilíndricos.

**3.6.4.3. Pb en exceso.** Se calcula el plomo en exceso utilizando la actividad previamente calculada del Po-210 (total) y del Ra-226 como se observa en la ecuación 3:

$$Pb_{ex}^{210} = Pb^{210} - Ra^{226} \quad (3)$$

Donde:

210Pb total = 210Pb

$^{210}\text{Pb}$  de base =  $^{226}\text{Ra}$

$^{210}\text{Pb}$  en exceso =  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$

**3.6.4.4. Cálculo de profundidad de masa acumulada.** Después, se determina la profundidad media de la sección utilizando las medidas en centímetros de las secciones muestreadas. Para ello, se emplea la siguiente fórmula:

$$z_i = \frac{z(i-1) + z(i)}{2} \quad (4)$$

Donde:

$z_i$ : profundidad media de la sección  $i$  (m)

$z(i)$ : profundidad de la capa  $(i)$  (m)

$z_i$  : espesor de la sección  $i$

Luego, se calcula la masa del segmento en gramos y se divide entre la superficie medida en  $\text{cm}^2$  para obtener la densidad superficial. A continuación, se calcula la profundidad másica de la capa. Para obtener la profundidad másica acumulada, se utiliza la siguiente fórmula:

$$= \sum_{j=1}^{j=i} \frac{\Delta m_j}{S}$$

**Donde:**

$m(i)$ : profundidad másica de la capa  $(i)$  ( $\text{kg m}^{-2}$ )

S: superficie de la sección transversal del core ( $m^2$ )

### 3.6.5 . *Cálculos de modelo de datación*

El proceso inicia con la preparación de la muestra: se toma un recipiente de teflón con tapa hermética y se pesa 0.5 gramos de sedimento seco y molido. A continuación, se agregan 50  $\mu$ l de trazador de polonio-209 ( $^{209}\text{Po}$ ), y se registra el peso del conjunto, como se muestra en la figura 15.

#### 3.6.5.1. **Cálculo de sedimentación constante de flujo constante (CFCS).** Para ello, se emplea

la siguiente fórmula: para el cálculo de la edad del core de sedimento marino se usará el Modelo de sedimentación constante de flujo constante (CFCS) se realizará usando la ecuación 5 según Bernal et al. (2010).

$$Am_{TOT} = A_0(\text{exceso})e^{-\lambda \frac{m}{r}} + A_{\text{soportado}} \quad (5)$$

Donde:

$Am_{TOT}$  = actividad de  $^{210}\text{Pb}$  total ( $\text{mBqg}^{-1}$  en masa de sedimento seco).

$A_0(\text{exceso})$  = actividad inicial de  $^{210}\text{Pb}$  en la interfase agua/sedimento ( $\text{mBqg}^{-1}$  sedimento seco).

$m$  = masa (sedimento seco) acumulativa ( $\text{gcm}^{-2}$ ) a una profundidad dada.

$\lambda$  = constante de decaimiento del  $^{210}\text{Pb}$  ( $0.03114 \text{ a}^{-1}$ ).

$r$  = tasa de acumulación de masa (sedimento seco,  $\text{gcm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ).

$A$  (soportado) = actividad de  $^{210}\text{Pb}$  soportado ( $\text{mBq g}^{-1}$ ).

**3.6.5.2 Cálculo de Modelo de Tasa de Suministro Constante (CRS).** Este modelo se calcula de acuerdo a lo siguiente Según Bernal (2010) :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A} \quad (6)$$

$A(0)$  = inventario de la actividad  $^{210}\text{Pb}$  exceso en superficie del núcleo.

$A$  = inventario de  $^{210}\text{Pb}$  en todos los sedimentos debajo de la muestra a datar.

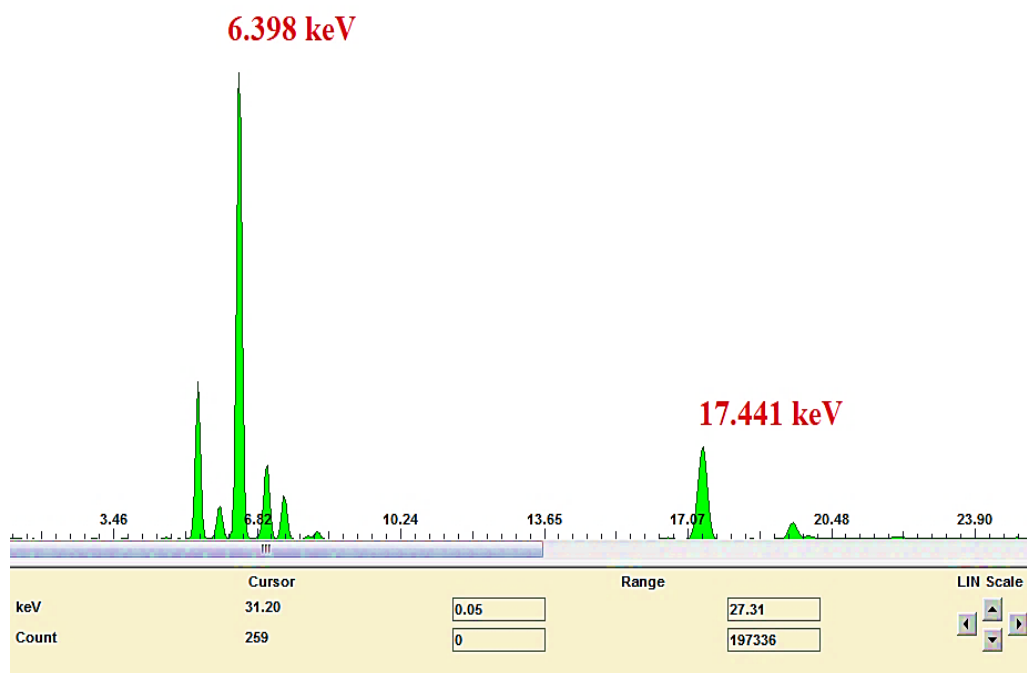
$\lambda$  = constante de decaimiento de  $^{210}\text{Pb}$  exceso =  $0.03114 \text{ a}^{-1}$ .

$t$  = edad del sedimento

### ***3.6.6. Procedimiento del cálculo de concentraciones por Fluorescencia de Rayos X Energía Dispersiva (FRXED)***

La calibración del sistema se efectuó inicialmente empleando un material de referencia de acero inoxidable 316. Este material fue seleccionado por sus características específicas, incluyendo líneas de fluorescencia de hierro (Fe) y molibdeno (Mo), con energías de 6.398 keV y 17.441 keV respectivamente, tal y como se observa en la figura 23.

**Figura 23.** Calibración de Equipo FRX



*Nota: Obtenido del software DppMCA*

Para este propósito, se tomaron 0.5 gramos de diferentes materiales de referencia de matrices silíceas, detallados en la tabla 1. Cada muestra de 0.5 gramos fue colocada en portamuestras correspondientes y sometida a análisis por un periodo de 3000 segundos. Este análisis se realizó utilizando una configuración de 80 kV de voltaje y 40  $\mu$ A de amperaje.

**Tabla 1.**

*Valores de los materiales de referencia para plomo en ppm*

| Material de Referencia | PPM (Valor Certificado) | ANEXOS Certificados |
|------------------------|-------------------------|---------------------|
| SODA FESLPAS           | 4                       | ANEXO 1             |
| PTXRFIAEA 08           | 12.2                    | ANEXO 2             |
| PTXRFIAEA13            | 18.5                    | ANEXO 3             |
| PTXRFIAEA4             | 29.6                    | ANEXO 4             |

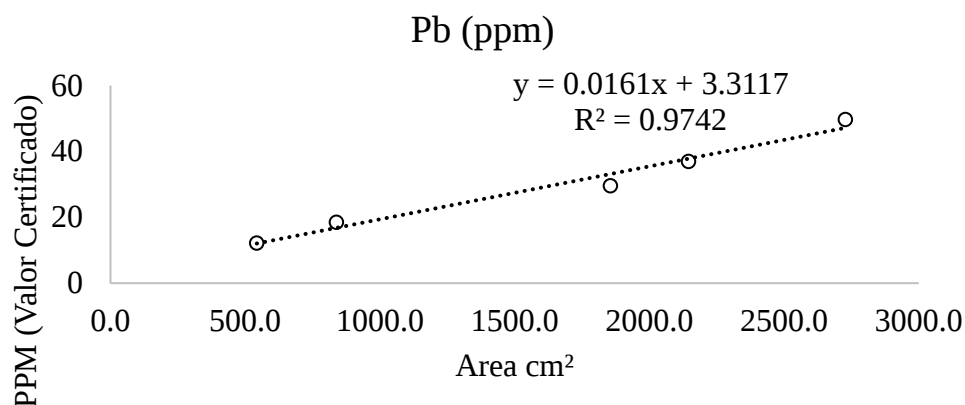
|             |      |         |
|-------------|------|---------|
| PTXRFIAEA09 | 36.9 | ANEXO 5 |
| PTXRFIAEA5  | 49.7 | ANEXO 6 |
| PTXRFIAEA20 | 250  | ANEXO 7 |

---

La evaluación de los materiales de referencia permitió determinar las áreas en  $\text{cm}^2$  correspondientes a la energía del plomo (Pb) de 12.6 keV. El software empleado cuantificó estos valores en áreas  $\text{cm}^2$ , facilitando la generación de una curva de linealidad observable en la figura 1.

**Figura 24.**

*Correlación de los valores certificado de PPM con las áreas determinadas*



La curva resultante, presentada en la figura 1, demostró una excelente correlación lineal, con un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.97. Este resultado indicó la fiabilidad del método de calibración empleado.

Con la curva de calibración establecida, se procedió a determinar las concentraciones de plomo en las muestras. Las muestras, previamente secadas en hornos a 45 grados Celsius durante 24 horas y tamizadas, fueron analizadas bajo las mismas condiciones establecidas para los materiales de referencia. Este análisis implicó el uso de 0.5 gramos de muestra, sometidos

a 3000 segundos de análisis a 80 kV de voltaje y 40  $\mu$ A de amperaje en el equipo de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (FRXED).

**Figura 25.**

*Portamuestra del equipo FRXED con la muestra de sedimento marino.*



Finalmente, las áreas obtenidas de las muestras analizadas fueron comparadas con la curva de calibración previamente establecida, permitiendo la determinación precisa de las concentraciones de plomo en los sedimentos marinos. Este proceso metodológico asegura la exactitud y fiabilidad en la cuantificación de contaminantes metálicos en muestras ambientales, proporcionando una herramienta crucial para la evaluación de la calidad ambiental y la toma de decisiones basada en evidencia científica.

### **3.6.7 Procedimiento de Factor de enriquecimiento**

Para determinar el factor de enriquecimiento de los metales, se aplicó la ecuación 7 según la metodología de ( Fuentes-Hernández y Sanguinetti Gamboa, 2019) :

$$FE = \frac{\left(\frac{\text{Metal}}{\text{Fe}}\right)_{\text{sedimento}}}{\left(\frac{\text{Metal}}{\text{Fe}}\right)_{\text{corteza terrestre}}} \quad (7)$$

El cálculo se realizó utilizando como valores de referencia de la corteza publicados por (Rudnick y Gao, 2003) como referencia geoquímica :

$$\text{Fe}_{\text{corteza}} = 43.200 \text{ ppm}$$

$$\text{Cr}_{\text{corteza}} = 92 \text{ ppm}$$

$$\text{As}_{\text{corteza}} = 1.5 \text{ ppm}$$

$$\text{Zn}_{\text{corteza}} = 71 \text{ ppm}$$

$$\text{Pb}_{\text{corteza}} = 17 \text{ ppm}$$

$$\text{Mn}_{\text{corteza}} = 600 \text{ ppm}$$

$$\text{Co}_{\text{corteza}} = 17.3 \text{ ppm}$$

$$\text{V}_{\text{corteza}} = 97 \text{ ppm} .$$

### 3.7 Análisis de datos

Los datos obtenidos de las 68 muestras del core sedimentario fueron procesados con los softwares Genie 2K, Maestro y DppMCA para la identificación de los picos de cada elemento. Las concentraciones de As, Cr, Mn, Fe, Co, Zn y V se calcularon mediante el método K0 (ecuación 1), y las de Pb mediante la curva de calibración de FRXED ( $r^2 = 0.97$ ). Para la datación, se evaluó la correlación entre  $\ln(210\text{Pbxs})$  y la masa acumulada según el criterio de Appleby (2001) ( $p < 0.05$ ,  $r > 0.90$ ), seleccionándose el modelo CRS al no cumplirse los supuestos del modelo CFCS. Las 68 muestras se agruparon en 9 intervalos decenales, comparando sus promedios con las Guías Canadienses (TEL/PEL) y calculando el Factor de Enriquecimiento (ecuación 7) respecto a los valores de la corteza terrestre (Rudnick y Gao, 2003).

### 3.8 Análisis de datos

La investigación se desarrolló con honestidad y transparencia, sin manipulación de datos y respetando la autoría de las fuentes citadas. El muestreo se realizó en coordinación con IMARPE, minimizando la alteración del fondo marino. El manejo de fuentes radiactivas ( $^{209}\text{Po}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ) se ejecutó en las instalaciones del IPEN, siguiendo los protocolos de seguridad radiológica del OIEA. Al no involucrar seres humanos ni animales, no se requirió consentimiento informado.

## IV. Resultados

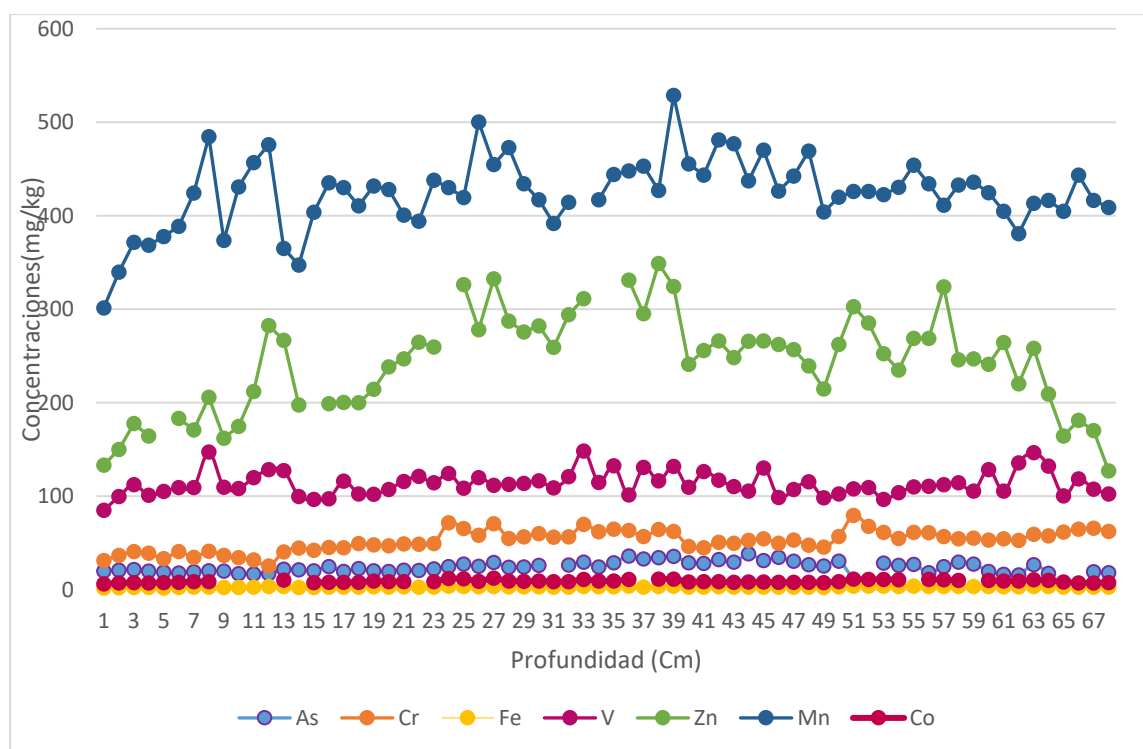
### 4.1 Resultados de las concentraciones por Análisis por Activación Neutrónica

Durante el periodo de desarrollo, se llevaron a cabo mediciones de la concentración de metales pesados en 68 muestras de 1 cm de cada segmento. Los metales analizados incluyeron arsénico (As), zinc (Zn), hierro (Fe), cobalto (Co), manganeso (Mn), cromo (Cr) y vanadio (V).

Los resultados de estas mediciones se encuentran detalladamente resumidos en la figura 26, la cual proporciona una visión general de la variabilidad de los metales pesados a lo largo del tiempo.

**Figura 26.**

*Concentraciones de metales pesados por Análisis de Activación Neutrónica.*

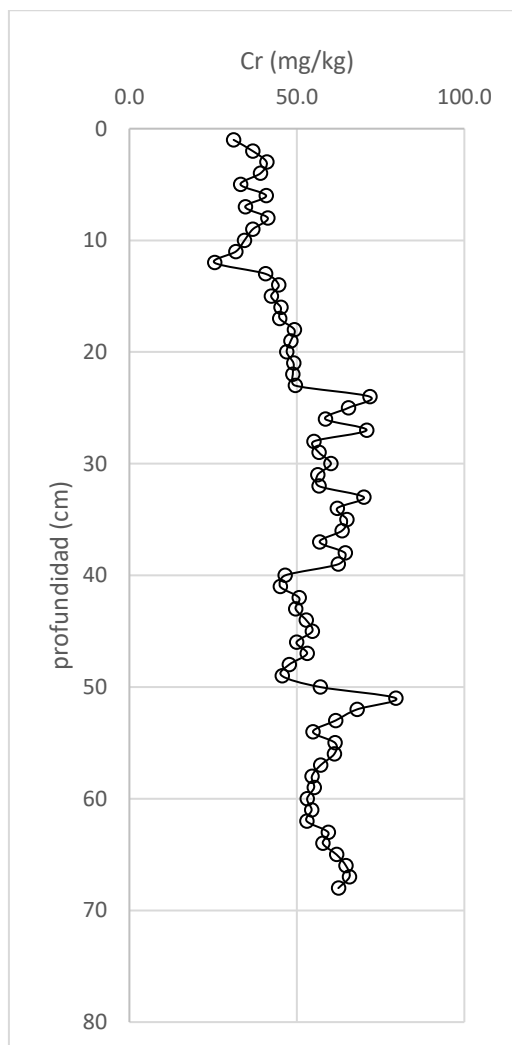


Se obtuvieron un total de 68 concentraciones, comenzamos por este metal pesado que es el cromo en sedimentos marinos. La concentración más baja registrada fue de 25.4 mg/kg,

encontrada a una profundidad de 12 cm, mientras que la concentración más alta fue de 79.5 mg/kg, a una profundidad de 51 cm, como se puede observar la figura 27.

**Figura 27.**

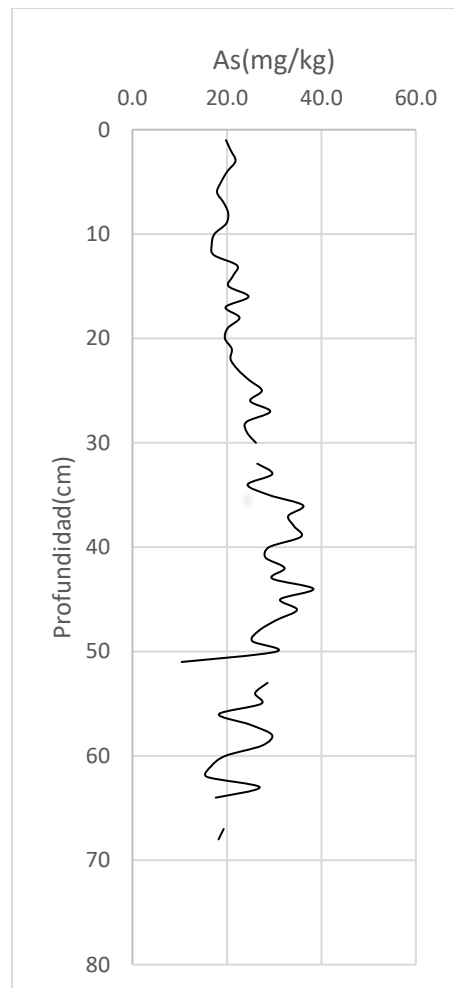
*Concentraciones del Cr por Análisis de Activación Neutrónica.*



Para el arsénico (As), se midieron las concentraciones y se observó que la más baja fue de 16.8 mg/kg, ubicada a una profundidad de 11 cm. En contraste, la concentración más alta registrada fue de 38.3 mg/kg, encontrada a una profundidad de 44 cm.

**Figura 28.**

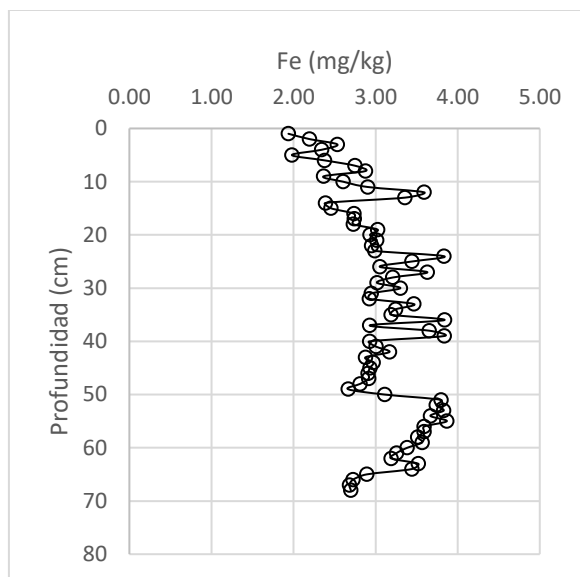
*Concentraciones del As por Análisis de Activación Neutrónica.*



En el caso del hierro, se determinó que la concentración más baja fue del 1.94%, observada a una profundidad de 1 cm. Por otro lado, la concentración más alta registrada fue del 3.87%, encontrada a una profundidad de 55 cm.

**Figura 29.**

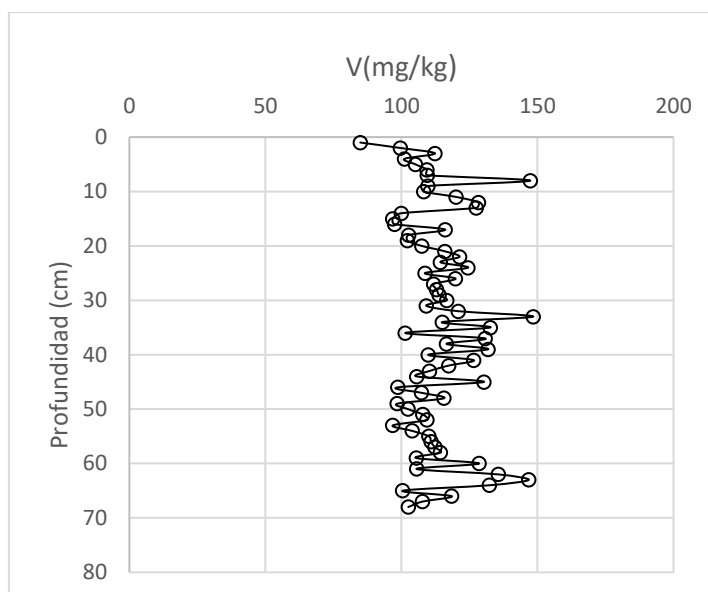
*Concentraciones del Fe por Análisis de Activación Neutrónica.*



En el caso del vanadio, se observó que la concentración más baja fue de 85 mg/kg a una profundidad de 1 cm. En contraste, la concentración más alta registrada alcanzó 147 mg/kg, encontrada a una profundidad de 8 cm , como se observa en la figura 30.

**Figura 30.**

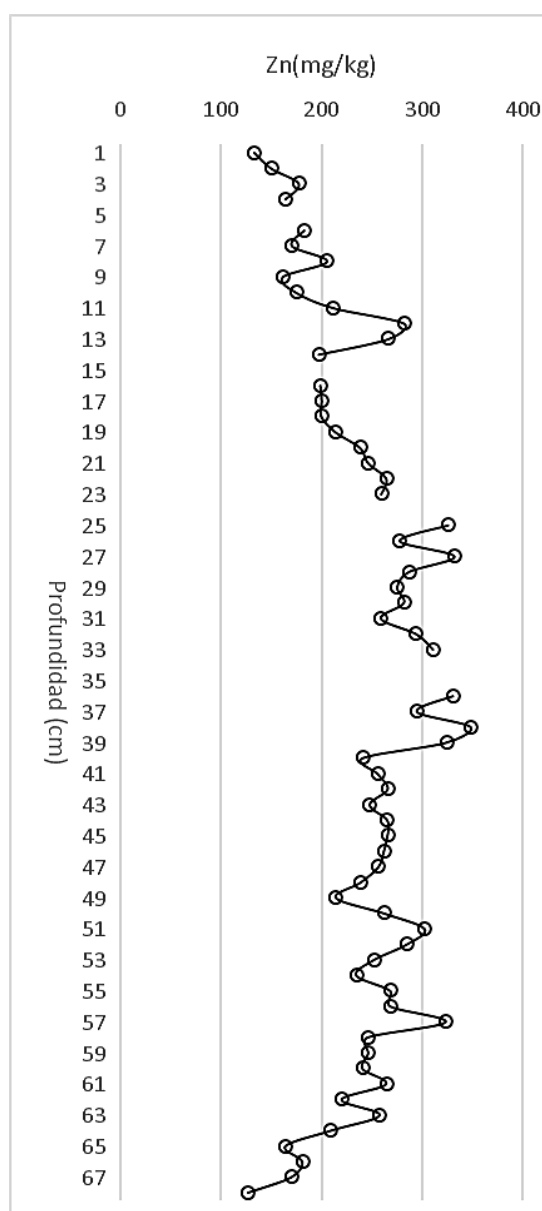
*Concentraciones del V por Análisis de Activación Neutrónica.*



Para el Zinc(Zn), se determinaron las concentraciones observando que la concentración más baja fue de 133 mg/kg, encontrada a una profundidad de 1 cm. Mientras que la concentración más alta fue de 349 mg/kg, ubicada a una profundidad de 38 cm.

**Figura 31.**

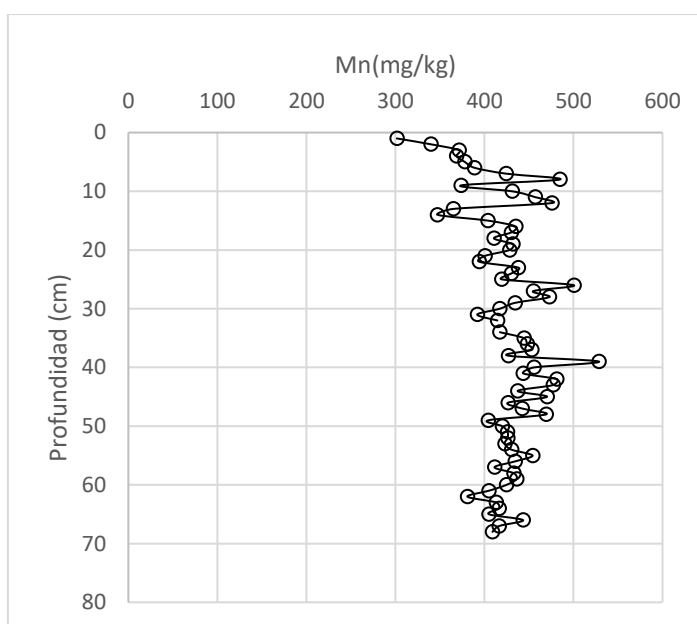
*Concentraciones del Zn por Análisis de Activación Neutrónica.*



Se obtuvieron 68 concentraciones de manganeso (Mn) en un núcleo de sedimento marino, variando desde una concentración mínima de 302 mg/kg a una profundidad de 1 cm, hasta una concentración máxima de 485 mg/kg a una profundidad de 8 cm. Este rango de concentraciones proporciona información sobre la distribución vertical del manganeso como se observa en la figura 32.

**Figura 32.**

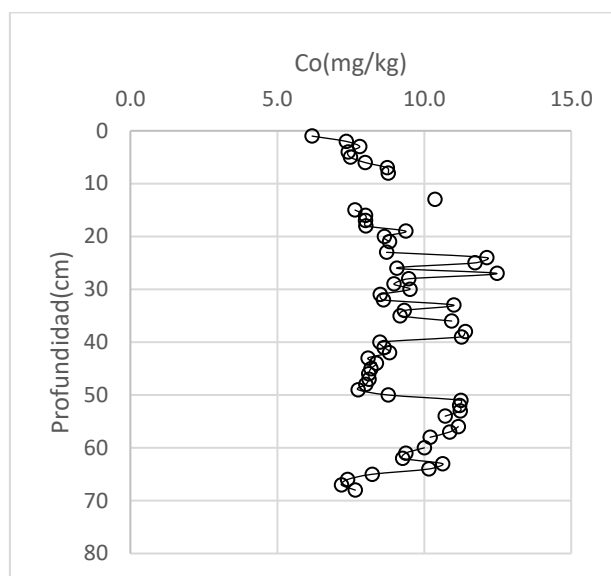
*Concentraciones del Mn por Análisis de Activación Neutrónica.*



Se han obtenido concentraciones de cobalto (Co) en un núcleo de sedimento marino, revelando una concentración mínima de 6.2 mg/kg a una profundidad de 1 cm y una concentración máxima de 12.5 mg/kg a una profundidad de 33 cm.

**Figura 33.**

### *Concentraciones del Co por Análisis de Activación Neutrónica.*



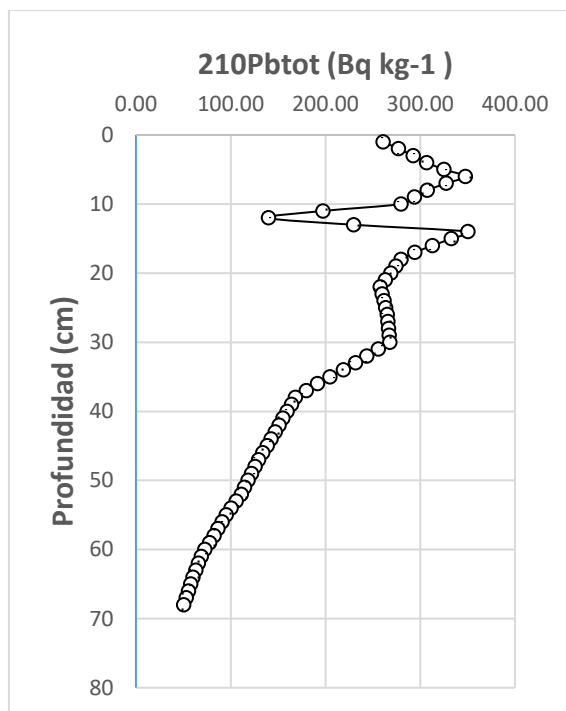
### **4.2 Resultados de datación de Pb210**

Se realizó las mediciones por el espectrómetro alfa para analizar las actividades del Po-210 donde las concentraciones oscilan de 350.5 a 50.6 Bq kg<sup>-1</sup> en el core de sedimento marino de 68 cm , al igual que el Ra 226 obteniendo 25.3 a 19.7 Bq kg<sup>-1</sup>

La figura 34 muestra claramente que estas actividades tienden a disminuir a medida que aumenta la profundidad encontrándose en el rango de 50.56 Bq/kg a 350.45 Bq/kg.

**Figura 34.**

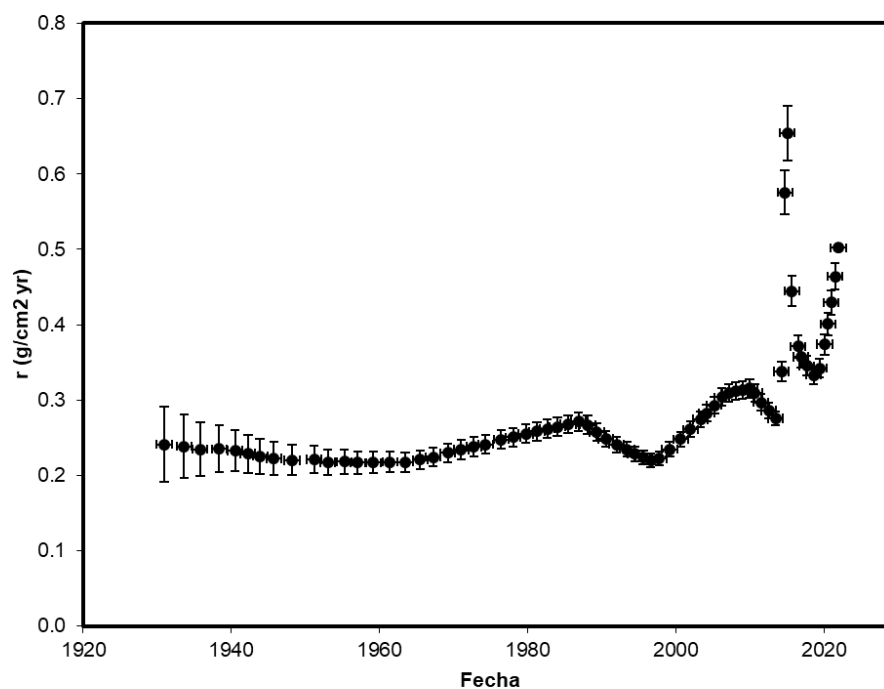
*Actividades de Pb 210 vs profundidad del core de sedimento marino*



Para elegir el modelo de fechado adecuado se realizó una correlación entre los valores de  $\ln 210\text{Pb}_{\text{xs}}$  y Masa acumulada, se seleccionó el modelo CFCS, basado en la relación altamente significativa a  $P < 0.05$  y  $r > 0.90$ .

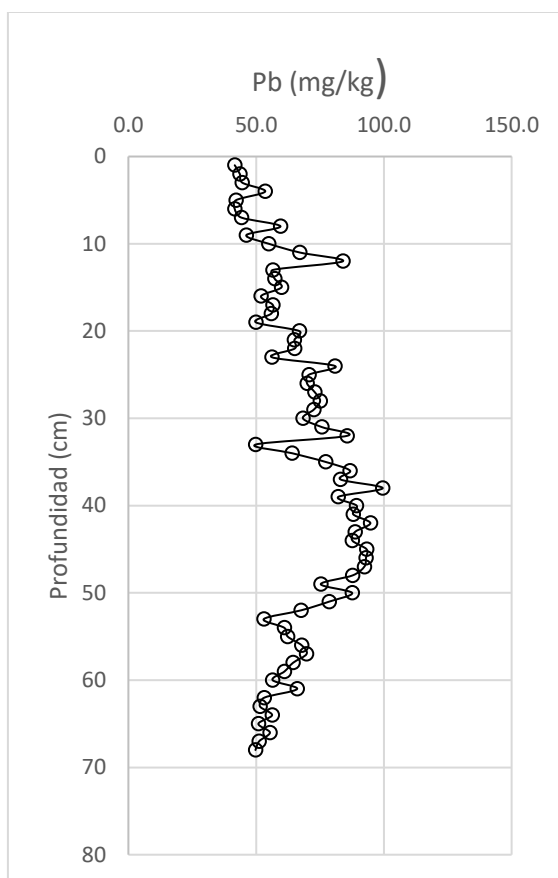
$R^2$  bajo del CFCS (0.8146): Indica que la sedimentación no fue constante, invalidando el modelo CFCS.

Los resultados obtenidos a partir del modelo CRS (Constant Rate of Supply) Se observa una disminución progresiva de la actividad de Pb-210 no soportado con la profundidad, lo cual permitió estimar la edad de los sedimentos. Las edades calculadas muestran una variabilidad temporal que evidencia cambios en la tasa de sedimentación a lo largo del tiempo, lo cual es consistente con los principios del modelo CRS (Appleby, 2001). Aplicando la ecuación Modelo de Tasa de Suministro Constante se obtuvo 94 años de antigüedad.

**Figura 35.***Tasa de sedimentación en función del tiempo*

#### 4.3 Resultados de Fluorescencia de Rayos X Energía Dispersiva (FRXED)

Mediante esta técnica se obtuvo la concentración del plomo en las 68 muestras de sedimento marino observando en la figura 33 que la menor concentración es de 41.6 mg/kg se encuentra en la profundidad 1 cm y la mayor concentración de Pb 99.5 mg/kg está en la profundidad de 38 cm.

**Figura 36.***Concentraciones del Pb por FRX.***4.4. Concentraciones promedio por intervalos decenales**

Para facilitar la interpretación temporal de los resultados y vincularlos con eventos históricos, las 68 muestras individuales fueron agrupadas en 9 intervalos decenales según la cronología establecida mediante la datación con Pb-210. Se calcularon las concentraciones promedio de cada metal para cada intervalo temporal, como se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2.**

*Evolución temporal de concentraciones de metales pesados en sedimentos de la Bahía del Callao (1928-2022) y niveles de referencia NOAA .*

| <b>Intervalos de tiempos</b> | <b>Cr</b>   | <b>AS</b>   | <b>ZN</b>  | <b>Pb</b>   |
|------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| <b>2010-2022</b>             | 38.51       | 20.05       | 192.58     | 53.39       |
| <b>2001-2009</b>             | 56.53       | 23.36       | 270.19     | 66.38       |
| <b>1991-1999</b>             | 60.19       | 26.27       | 285.07     | 71.06       |
| <b>1980-1989</b>             | 54.84       | 32.24       | 288.91     | 89.04       |
| <b>1971-1978</b>             | 51.59       | 32.33       | 258.15     | 90.78       |
| <b>1961-1969</b>             | 62.31       | 23.73       | 263.54     | 72.40       |
| <b>1951-1959</b>             | 57.77       | 25.20       | 268.52     | 65.07       |
| <b>1941-1948</b>             | 54.97       | 21.31       | 246.24     | 57.66       |
| <b>1928- 1938</b>            | 62.46       | 18.40       | 170.50     | 52.69       |
| <b>TEL</b>                   | <b>52.3</b> | <b>7.24</b> | <b>124</b> | <b>71.2</b> |
| <b>PEL</b>                   | <b>160</b>  | <b>41.6</b> | <b>271</b> | <b>112</b>  |

#### **4.5 Resultados de factor de enriquecimiento**

El análisis del factor de enriquecimiento (FE) se obtuvo de los intervalos de 10 años, lo cual mostró contrastes marcados entre los metales evaluados como se observa en la tabla 3.

**Tabla 3.**

*Factores de enriquecimiento de metales en sedimentos marinos en intervalos de 10 años evaluados.*

| <b>FE_Cr</b> | <b>FE_As</b> | <b>FE_Zn</b> | <b>FE_Pb</b> | <b>FE_Mn</b> | <b>FE_Co</b> | <b>FE_V</b> |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 0.31         | 14.98        | 2.06         | 4.84         | 0.49         | 0.52         | 1.45        |
| 0.37         | 12.93        | 2.58         | 4.74         | 0.43         | 0.61         | 1.26        |
| 0.36         | 14.81        | 2.72         | 5.03         | 0.41         | 0.55         | 1.38        |
| 0.31         | 18.69        | 2.75         | 6.46         | 0.43         | 0.57         | 1.36        |
| 0.30         | 19.73        | 2.46         | 6.65         | 0.42         | 0.49         | 1.29        |
| 0.36         | 13.09        | 2.51         | 5.13         | 0.40         | 0.60         | 1.18        |
| 0.32         | 12.33        | 2.56         | 4.21         | 0.40         | 0.66         | 1.17        |
| 0.28         | 11.10        | 2.34         | 3.58         | 0.37         | 0.65         | 1.33        |
| 0.38         | 11.31        | 1.62         | 3.53         | 0.38         | 0.52         | 1.37        |

## V. Discusiones

El modelo CRS aplicado permitió reconstruir una cronología detallada de la acumulación sedimentaria en el sitio de muestreo. La disminución continua de Pb-210 no soportado con la profundidad se tradujo en una curva de edades coherente con una tasa de sedimentación variable a lo largo del tiempo. Este patrón es consistente con lo reportado por Appleby y Oldfield (1978), quienes señalaron que el modelo CRS es más apropiado cuando la tasa de suministro de Pb-210 a la columna de agua es constante, pero la tasa de sedimentación puede variar.

La validación cronológica también se apoyó en la presencia de un pico de Cs-137 a aproximadamente 6–7 cm de profundidad, correspondiente al año 1963, lo cual coincide con el período de máxima actividad nuclear global. Este punto sirve como un marcador estratigráfico independiente que respalda la precisión de la edad estimada por el modelo CRS (Appleby, 2001). Finalmente, la datación del core de sedimento marino reveló una antigüedad de 94 años.

La selección de intervalos de 10 años responde a la necesidad de obtener una resolución temporal que permita identificar periodos clave de contaminación, lo cual se fundamenta en que los procesos geomorfológicos, incluyendo el flujo de corrientes y el rendimiento de sedimentos, responden a variabilidad climática que opera a escala decenal y multidecenal (Viles y Goudie, 2003), esta resolución permite capturar cambios significativos en la deposición de metales pesados asociados tanto a variabilidad natural como a actividades antropogénicas, proporcionando 15 puntos temporales suficientes para identificar tendencias a largo plazo.

Lo cual en los años de 1928 a 1938 se obtuvo las siguientes concentraciones, 62.5 Cr, 18.4 As, 171 Zn, 52.7 Pb, 418 Mn, 8.1 Co, 2.89 Fe y 112 V, y su factor de enriquecimiento 0.38, 11.31, 1.62, 3.53, 0.38, 0.52, 1.37 respectivamente de cada metal esto nos indica que de origen natural Cr, Mn, Co, V y una fuerte señal antropogénica asociada al Arsénico, Plomo y en menor medida, el zinc que sugieren una clara influencia de las actividades humanas, siendo el principal candidato para esta contaminación es el despegue de la pesca industrial peruana, que en su primera fase (1923-1955) se basó en la explotación del bonito para la producción de conservas y congelados destinados principalmente a la exportación hacia Estados Unidos. Este periodo inicial sentó las bases tecnológicas, de capital y empresariales que permitirían posteriormente el surgimiento del boom de la anchoveta (Puertas Porras y Maldonado, 2011).

Durante el período 1941-1948, el análisis geoquímico reveló concentraciones variables de metales pesados en el área de estudio, siendo el manganeso el elemento más abundante (412.0 mg/kg), seguido por zinc (246 mg/kg), vanadio (124.4 mg/kg), plomo (57.7 mg/kg), cromo (55.0 mg/kg), arsénico (21.3 mg/kg), cobalto (9.8 mg/kg) y hierro (3 mg/kg); sus factores de enriquecimiento (FE) permitieron discriminar el origen natural o antropogénico de estos metales. El arsénico presentó el FE más elevado (11.10), clasificándose dentro del rango de enriquecimiento significativo a severo, lo cual indica una fuente antropogénica dominante, el plomo (FE = 3.58) y zinc (FE = 2.34) exhibieron factores de enriquecimiento moderado, sugiriendo aportes antropogénicos significativos.

El vanadio presentó un enriquecimiento mínimo (FE = 1.33), sugiriendo contribución antropogénica limitada, principalmente asociada a la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales. Por su parte, el cromo (FE = 0.28), manganeso (FE = 0.37) y cobalto (FE

= 0.65) presentaron factores inferiores a 1, indicando que sus concentraciones son consistentes con el fondo geoquímico natural del área, sin evidencia de contaminación antropogénica significativa; el manganeso, a pesar de su alta concentración absoluta, exhibe un FE muy bajo, confirmando que se trata de una característica natural del sustrato geológico.

Durante el período 1951-1959 se observó una continuidad en el patrón de acumulación metálica respecto al período anterior, con el manganeso manteniendo las concentraciones más elevadas (432.6 mg/kg), seguido por zinc (268.5 mg/kg), vanadio (110.3 mg/kg), plomo (65.1 mg/kg), cromo (57.8 mg/kg), arsénico (25.2 mg/kg), cobalto (10.7 mg/kg) y hierro (3.6 mg/kg).

Los factores de enriquecimiento revelaron tendencias preocupantes, particularmente el arsénico que experimentó un incremento de 11.10 a 12.33 (aumento del 11%), consolidándose como el contaminante más crítico y sugiriendo una intensificación de actividades antropogénicas, el plomo mostró un incremento notable en su FE de 3.58 a 4.21 (17.6%), el zinc también presentó un ligero incremento de 2.34 a 2.56 (9.4%), el vanadio mostró una reducción en su FE de 1.33 a 1.17, sugiriendo cambios en los patrones de combustión de hidrocarburos, mientras que el cromo (FE = 0.32), manganeso (FE = 0.40) y cobalto (FE = 0.66) mantuvieron factores bajos, confirmando su origen predominantemente litogénico.

Durante el período 1961-1969, las concentraciones metálicas mostraron un patrón similar a las décadas anteriores, con el manganeso registrando 419.8 mg/kg, seguido por zinc (263.5 mg/kg), vanadio (103.0 mg/kg), plomo (72.4 mg/kg), cromo (62.3 mg/kg), arsénico (23.7 mg/kg), cobalto (10.0 mg/kg) y hierro (3.4 mg/kg). Los factores de enriquecimiento revelaron una evolución crítica en la contaminación antropogénica, destacando el arsénico con FE = 13.09, que alcanzó su nivel más elevado en las tres décadas analizadas, representando un

incremento del 6.2% respecto al período anterior (1951-1959) y del 18% respecto al período inicial (1941-1948), el plomo experimentó el incremento más preocupante, con su FE elevándose de 4.21 a 5.13 (21.9%), superando el umbral crítico de 5 que indica contaminación severa de origen antropogénico ; el zinc se mantuvo relativamente estable con FE = 2.51, mostrando solo una ligera disminución respecto al período anterior (-2%), sugiriendo una estabilización en las fuentes de emisión industrial de este metal. El vanadio presentó un FE de 1.18, prácticamente sin cambios respecto a 1951-1959, indicando patrones constantes en la combustión de combustibles fósiles. Los elementos de origen natural mantuvieron sus factores bajos: cromo (FE = 0.36), manganeso (FE = 0.40) y cobalto (FE = 0.60), confirmando nuevamente su procedencia litogénica sin influencia antropogénica significativa.

El boom pesquero peruano (1968-1975) fue un período de auge sin precedentes en la producción de harina de pescado, impulsado por la anchoveta, que transformó la economía nacional y generó un impacto social y mediático significativo (Calderón Salazar et al., 2024).

Durante el período 1971-1978, que coincide con esta etapa de expansión industrial pesquera, las concentraciones metálicas continuaron el patrón establecido en décadas previas, con manganeso alcanzando 449.1 mg/kg, seguido por zinc (258.2 mg/kg), vanadio (111.5 mg/kg), plomo (90.8 mg/kg), cromo (51.6 mg/kg), arsénico (32.3 mg/kg), cobalto (8.2 mg/kg) y hierro (2.9 mg/kg).

Los factores de enriquecimiento revelaron una escalada alarmante en la contaminación antropogénica, particularmente el arsénico que experimentó un incremento dramático alcanzando FE = 19.73, el valor más elevado registrado en todo el período de estudio, representando un aumento del 50.7% respecto a 1961-1969 y del 77.8% respecto al período inicial 1941-1948. Este incremento sin precedentes coincide con los hallazgos documentados

por IMARPE en 1978 sobre la contaminación en la bahía del Callao, donde se identificó al Río Rímac como fuente principal de metales pesados y desechos, además de las actividades portuarias con derrames de petróleo y residuos de buques (Guillen O y Aquino R., 1978). Esto explica los niveles máximos de enriquecimiento metálico registrados durante este período. El plomo mostró igualmente un incremento crítico, elevándose de 5.13 a 6.65 (29.6%), consolidándose en el rango de contaminación severa, lo cual es consistente con los sedimentos tóxicos y el deterioro del ecosistema marino documentado por IMARPE. Este aumento refleja tanto el pico del uso global de gasolina con plomo como la intensificación del transporte terrestre y marítimo asociado al sector pesquero y portuario. El vanadio presentó un incremento moderado alcanzando  $FE = 1.29$ , directamente relacionado con el aumento en la combustión de combustibles fósiles y los derrames de petróleo identificados como problemática en las actividades portuarias. El zinc se mantuvo relativamente estable ( $FE = 2.46$ ), mientras que los elementos de origen natural mantuvieron factores bajos: cromo ( $FE = 0.30$ ), manganeso ( $FE = 0.42$ ) y cobalto ( $FE = 0.49$ ), reafirmando su procedencia litogénica.

Durante el período 1980-1989, las concentraciones metálicas mostraron ligeras variaciones respecto a la década anterior, con manganeso alcanzando 464.3 mg/kg, seguido por zinc (288.9 mg/kg), vanadio (118.1 mg/kg), plomo (89.0 mg/kg), cromo (54.8 mg/kg), arsénico (32.2 mg/kg), cobalto (9.7 mg/kg) y hierro (3.3 mg/kg). Los factores de enriquecimiento revelaron cambios significativos en la dinámica de contaminación antropogénica, particularmente el arsénico que, aunque disminuyó ligeramente de 19.73 a 18.69 (-5.3%), se mantuvo en niveles críticamente elevados dentro del rango de enriquecimiento muy alto, sugiriendo que las fuentes de contaminación arsenical permanecieron activas durante la década de 1980, posiblemente asociadas a la continuidad de actividades minero-metalúrgicas y el uso persistente de compuestos arsenicales en aplicaciones industriales, a pesar del inicio de

regulaciones ambientales en algunos países desarrollados. El plomo presentó una ligera disminución en su FE de 6.65 a 6.46 (-2.9%), manteniéndose firmemente en el rango de contaminación severa, lo cual resulta significativo considerando que la década de 1980 marca el inicio de la eliminación progresiva del plomo en gasolinas en varios países tras el reconocimiento de sus efectos neurotóxicos, especialmente en población infantil. Sin embargo, en muchas regiones en desarrollo esta transición fue lenta o tardía, explicando la persistencia de niveles elevados de enriquecimiento. El zinc experimentó un incremento moderado alcanzando FE = 2.75 (+11.8% respecto al período anterior), el valor más alto registrado para este metal en todo el período de estudio, posiblemente relacionado con el aumento en el uso de zinc en galvanización, aleaciones y baterías durante la década de 1980, así como su presencia en productos de consumo y procesos industriales que se expandieron globalmente durante este período. El vanadio mostró un incremento sostenido alcanzando FE = 1.36 (+5.4%), consolidando la tendencia ascendente observada desde 1971-1978 y reflejando el incremento continuo en la combustión de combustibles fósiles, particularmente petróleo residual utilizado en generación de energía eléctrica, calderas industriales y transporte marítimo. Los elementos de origen natural mantuvieron consistentemente sus factores bajos: cromo (FE = 0.31), manganeso (FE = 0.43) y cobalto (FE = 0.57), reafirmando nuevamente su procedencia litogénica sin evidencia de contaminación antropogénica significativa a lo largo de las cinco décadas estudiadas.

Durante el período 1991-1999, las concentraciones metálicas continuaron el patrón establecido en décadas anteriores, con manganeso alcanzando 427.5 mg/kg, seguido por zinc (285.1 mg/kg), vanadio (121.2 mg/kg), plomo (71.1 mg/kg), cromo (60.2 mg/kg), arsénico (26.3 mg/kg), cobalto (9.3 mg/kg) y hierro (3.2 mg/kg). Los factores de enriquecimiento revelaron una tendencia de disminución en los principales contaminantes antropogénicos,

marcando un cambio significativo respecto a las décadas previas. El arsénico experimentó una reducción notable, disminuyendo de 18.69 a 14.81 (-20.8%). El plomo mostró igualmente una disminución considerable, reduciendo su FE de 6.46 a 5.03 (-22.1%), el zinc se mantuvo relativamente estable con FE = 2.72 (-1.1%), mientras que el vanadio presentó un ligero incremento alcanzando FE = 1.38, el valor más alto registrado en todo el período de estudio, reflejando el incremento continuo en el consumo de combustibles fósiles. Los elementos de origen natural mantuvieron consistentemente sus factores bajos: cromo (FE = 0.36), manganeso (FE = 0.41) y cobalto (FE = 0.55), confirmando su procedencia litogénica sin contaminación antropogénica significativa.

Durante el período 2001-2009, las concentraciones metálicas mostraron un patrón similar a la década anterior, con manganeso alcanzando 433.1 mg/kg, seguido por zinc (270.2 mg/kg), vanadio (114.0 mg/kg), plomo (66.4 mg/kg), cromo (56.5 mg/kg), arsénico (23.4 mg/kg), cobalto (10.1 mg/kg) y hierro (3.2 mg/kg). Los factores de enriquecimiento continuaron la tendencia de disminución observada en la década de 1990. El arsénico presentó una reducción sostenida, disminuyendo de 14.81 a 12.93 (-12.7%), consolidando la tendencia descendente y sugiriendo que las medidas regulatorias sobre compuestos arsenicales continuaron produciendo efectos positivos, aunque el FE = 12.93 indica que permanece como el contaminante más crítico. El plomo mostró una disminución adicional de 5.03 a 4.74 (-5.8%), asociada a la eliminación casi completa del plomo en gasolinas para inicios del siglo XXI, aunque se mantuvo cerca del umbral de contaminación severa evidenciando la persistencia del legado histórico en sedimentos. El zinc experimentó una disminución moderada a FE = 2.58 (-5.1%) y el vanadio mostró una reducción de 1.38 a 1.26 (-8.7%), rompiendo la tendencia ascendente de décadas previas. Los elementos de origen natural mantuvieron factores bajos: cromo (FE = 0.37), manganeso (FE = 0.43) y cobalto (FE = 0.61).

Es importante contextualizar estos resultados considerando que Guzmán et al. (2001) documentaron en agosto de 1999 altos niveles de contaminación en el mar del Callao por descargas domésticas e industriales, con coliformes fecales superando límites legales, zonas con bajo oxígeno y acumulación de basura en playas. Esta contaminación multifactorial evidencia que, a pesar de las mejoras observadas en los factores de enriquecimiento metálico, el ecosistema costero continuaba experimentando presiones antropogénicas significativas. Adicionalmente, la dinámica sedimentaria del área se ve influenciada por eventos de El Niño

Guzman et al. (2020) documentaron cómo eventos extremos de El Niño (1982-83, 1997-98 y 2017) alteraron la sedimentación en el Callao, con el Río Rímac descargando volúmenes masivos (3.4 millones de m<sup>3</sup> en 2017) redistribuidos por corrientes marinas hasta 7 km hacia el norte, transportando no solo sedimentos naturales sino también metales pesados acumulados desde actividades mineras, industriales y urbanas de la cuenca. Esta sedimentación masiva puede diluir superficialmente concentraciones metálicas en sedimentos antiguos, pero simultáneamente enterrar capas históricamente contaminadas, preservando el registro de contaminación en profundidad. La interacción entre fuentes continuas de contaminación, aportes episódicos durante El Niño y redistribución sedimentaria.

Estudios realizados entre 2015 y 2016 documentaron concentraciones elevadas de arsénico, plomo y mercurio en agua y tejidos de peces, superando los límites establecidos para la seguridad ambiental y el consumo humano (Alvariño et al., 2023). Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos en el presente estudio durante el período 2010-2022, donde se registraron concentraciones preocupantes de As (20.0 mg/kg) y Pb (53.4 mg/kg) en sedimentos, cuyos factores de enriquecimiento de 14.98 y 4.84 respectivamente, confirman la contaminación severa y moderada de origen antropogénico. Las principales fuentes de estos

contaminantes incluyen refinerías, actividades portuarias y los ríos Chillón y Rímac, que transportan efluentes industriales y domésticos hacia la bahía, perpetuando la acumulación de metales en el ecosistema marino.

El análisis de los factores de enriquecimiento revela un patrón diferenciado de contaminación metálica en la bahía del Callao. Además del As y Pb, el Zn presentó concentraciones de 192.6 mg/kg con un factor de enriquecimiento moderado ( $FE = 2.06$ ), asociado probablemente a las actividades galvanizadoras y de fundición en la zona industrial del Callao. En contraste, elementos como Cr (38.5 mg/kg;  $FE = 0.31$ ), Mn (399.3 mg/kg;  $FE = 0.49$ ), Co (8.0 mg/kg;  $FE = 0.52$ ), Fe (2.6 mg/kg) y V (109.8 mg/kg;  $FE = 1.45$ ) mostraron factores cercanos o inferiores a 1, sugiriendo un origen predominantemente litogénico o natural.

También se evaluará cada intervalo de año con dos indicadores: el Nivel Umbral de Efectos (TEL), que señala la concentración a partir de la cual pueden aparecer efectos, y el Nivel de Efectos Probables (PEL), que indica la concentración a partir de la cual es probable que ocurran efectos adversos con frecuencia. Estos niveles se derivaron de las Pautas de Calidad de Sedimentos (SQG) de la NOAA.

Realizando una comparación con las normas canadienses del NOAA en sedimentos marinos obtenemos que en (1928-2022) reveló patrones diferenciados de contaminación por metales pesados. El arsénico fue el metal más problemático, superando el TEL (7.24 mg/kg) en todos los períodos con concentraciones entre 18.40 y 32.33 mg/kg. El zinc mostró las concentraciones más críticas durante 1980-1999, alcanzando 288.91 y 285.07 mg/kg, siendo el único metal que excedió el PEL (271 mg/kg). El cromo alcanzó su máximo histórico en 1961-1969 (62.31 mg/kg) superando el TEL (52.3 mg/kg) en siete de nueve períodos, mientras que

el plomo registró su pico en 1971-1978 (90.78 mg/kg), excediendo el TEL (71.2 mg/kg) durante las décadas de industrialización intensiva.

Durante el período reciente (2001-2022); los intervalos muestran mejoras significativas en la calidad sedimentaria. Durante 2010-2022, solo el As (20.05 mg/kg) superó el TEL, mientras que Cr (38.51 mg/kg), Zn (192.58 mg/kg) y Pb (53.39 mg/kg) permanecieron por debajo de sus TEL. En 2001-2009, Cr (56.53 mg/kg) y As (23.36 mg/kg) excedieron sus TEL, y Zn (270.19 mg/kg) se aproximó críticamente al PEL. Esta tendencia descendente refleja mejoras en regulaciones ambientales y tratamiento de efluentes, aunque la persistencia del As indica fuentes activas de contaminación minero-metalúrgica.

Décadas críticas (1980-1999): Este período representa el máximo deterioro ambiental registrado. Durante 1991-1999, cuatro metales superaron sus TEL: Cr (60.19 mg/kg), As (26.27 mg/kg), Zn (285.07 mg/kg) y Pb (71.06 mg/kg), con Zn excediendo el PEL. Los años ochenta fueron igualmente críticos con As alcanzando su máximo histórico (32.24 mg/kg), Zn (288.91 mg/kg) superando el PEL, y Pb (89.04 mg/kg) y Cr (54.84 mg/kg) excediendo sus TEL. Este período coincide con operaciones industriales sin controles efectivos, ausencia de tratamiento de aguas residuales y descargas directas de efluentes a los ríos tributarios.

Industrialización temprana (1950-1978): Estos intervalos muestran el establecimiento progresivo de la contaminación. En 1971-1978, Pb alcanzó su máximo histórico (90.78 mg/kg), mientras As (32.33 mg/kg) y Zn (258.15 mg/kg) superaron ampliamente sus TEL. Durante 1961-1969, Cr registró su valor más alto (62.31 mg/kg), con As (23.73 mg/kg), Zn (263.54 mg/kg) y Pb (72.40 mg/kg) excediendo sus TEL. En 1951-1959, Zn (268.52 mg/kg) se aproximó críticamente al PEL, mientras Cr (57.77 mg/kg) y As (25.20 mg/kg) superaron sus

TEL. Estas décadas corresponden al establecimiento de refinерías, uso de gasolina con plomo, y desarrollo de industrias con mínimas restricciones ambientales.

Período histórico (1928-1948): Los intervalos más antiguos revelan que la contaminación tiene raíces centenarias. Durante 1941-1948, Cr (54.97 mg/kg), As (21.31 mg/kg) y Zn (246.24 mg/kg) superaron sus TEL, aunque las concentraciones fueron menores que en décadas posteriores. El período 1928-1938 mostró concentraciones sorprendentemente elevadas de Cr (62.46 mg/kg), As (18.40 mg/kg) y Zn (170.50 mg/kg), todas excediendo sus TEL. Esto sugiere aportes históricos de contaminación minera transportada por los ríos desde la sierra central, combinados con primeras actividades portuarias e industriales incipientes.

## VI. Conclusiones

- La datación con  $^{210}\text{Pb}$  (modelo CRS) permitió reconstruir con éxito 94 años (1928-2022) de historia sedimentaria en la Bahía del Callao, validando el uso de esta técnica para estudios de contaminación histórica en la costa peruana.
- La evolución temporal de los metales pesados muestra una correlación directa con el desarrollo industrial y urbano del área, registrando los niveles de contaminación más críticos durante las décadas de 1970 y 1980, período de auge pesquero y escasa regulación ambiental.
- El arsénico y el plomo fueron los metales con mayor señal antropogénica, evidenciada por sus altos factores de enriquecimiento ( $\text{FE} > 5$ ), vinculados principalmente a descargas industriales, portuarias y al legado de la gasolina con plomo.
- El zinc fue el único metal que superó el nivel de efecto probable (PEL) en sedimentos, particularmente entre 1980-1999, indicando un riesgo ecotoxicológico significativo durante ese período.
- Elementos como el cromo, manganeso, cobalto y vanadio presentaron factores de enriquecimiento cercanos o inferiores a 1, confirmando que sus concentraciones se originan predominantemente de la geología local (fuente natural).

- Aunque se observa una tendencia decreciente en las concentraciones de varios metales en el período reciente (2001-2022), los niveles persistentemente altos de arsénico indican la existencia de fuentes de contaminación activas y/o la remobilización de contaminantes históricos.
- El estudio establece una línea base fundamental sobre contaminación histórica en la Bahía del Callao, proporcionando evidencia científica crucial para la gestión ambiental, la evaluación de riesgos y la implementación de estrategias de remediación y monitoreo futuras.

## **VII. Recomendaciones**

7.1 Es fundamental considerar el orden de deposición del  $^{210}\text{Po}$  sobre los discos de plata y realizar una limpieza previa de los mismos, ya que diversos estudios han demostrado que estos procedimientos garantizan una deposición óptima del radioisótopo.

7.2 . Al irradiar las muestras, se debe mantener una distancia prudencial respecto al cuerpo del operador, evitando cualquier contacto cercano que pudiera incrementar la dosis de exposición a la radiación

### VIII. Referencias

Acharya, R., Nair, A. G. C., Sudarshan, K., Reddy, A. V. R., & Goswami, A. (2008). Development and applications of  $k_0$  based NAA and prompt gamma-ray NAA methods at BARC Development and applications of the  $k_0$  -based internal mono standard INAA method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, April 2014. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-1203-8>

Albuquerque, P. T. F., Frédou, T., Arruda, G. N., Filho, C. A. S., Nascimento, A. F., da Silva, M. J., & De França, E. J. (2019). Tracking Hg historical inputs by Pb-210 geochronology for the Itapessoca Estuarine Complex, Pernambuco, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 321(3), 875–883. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06665-9>

Appleby, P. G. (2001). Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Basin Analysis Coring and Chronological Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1, 171–172.

Appleby, P. G., & Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena*, 5(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(78\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(78)80002-2)

Appleby, P. G., & Oldfield, F. (1983). The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  data from sites with varying sediment accumulation rates. *Paleolimnology*, 29–35. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-7290-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7290-2_5)

Arbizú, C., Santiago, Y., Wong, C., & Fabiola, N. (2021). Fechado de sedimentos en Cayos Perlas , Laguna de Perlas , Caribe Sur de Nicaragua , utilizando técnicas adicionales al Pb Dating sediments in Pearl cays , Pearl lagoon , South Caribbean of Nicaragua , using additional techniques to  $^{210}\text{Pb}$ . *Revista Torreón*, 10.

Bernal, J. P., Beramendi Orosco, L. E., Lugo-Ibarra, K. C., & Daesslé, L. W. (2010).

Revisión a algunos geocronómetros radiométricos aplicables al Cuaternario. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 62(3), 305–323. <https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n3a1>

Bojórquez-Sánchez, S. (2017). *Evaluación de tasas de cambio en el nivel del mar y tendencias en flujos de elementos traza en Veracruz (tesis de doctorado)*.

Calva, L., & Torres, M. (2003). Metales pesados y sus efectos en organismos. *Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)*.

Cearreta, A., Gómez-Arozamena, J. ., Irabien, M. ., Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J. A., Ortiz, J., & Sáez-Muñoz, M. (2022). *Datación de sedimentos recientes utilizando radionucleidos de vida corta*.

Chaudhary, M. Z., Khan, K., Ahmad, N., Mashiatullah, A., Javed, T., Yaqoob, N., Um-e-Robab, Khan, M. S., & Abid, J. (2021). Sediment accumulation rates in Karachi coastal area Pakistan using  $^{210}\text{Pb}$  dating method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327(1), 13–20. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07519-5>

Copat, C., Arena, G., Fiore, M., Ledda, C., Fallico, R., Sciacca, S., & Ferrante, M. (2013). Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: Consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology*, 53, 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.11.038>

Correa, D., Tam, J., Pasapera, J., Saavedra, M., & Ingunza, A. (2008). Modelado de la circulación marina y descargas hipotéticas en la bahía del Callao, Perú. *Informe Instituto Del Mar Del Peru*, 35(3), pp.181-192.

Correa Puerta, D. (2012). *Aplicação do método K.-INAA no laboratório de análise por ativação com nêutrons do IPEN utilizando o programa K<sub>o</sub> -IAEA. Análise de amostras biológicas*. Universidade de São Paulo.

Das, D. D., Sharma, N., & Chawla, P. A. (2023). Neutron Activation Analysis: An Excellent Nondestructive Analytical Technique for Trace Metal Analysis. *Critical Reviews in*

*Analytical Chemistry*, 0(0), 1–17. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2178841>

Deely Jeanne M, & Fergusson Jack E. (1994). Heavy metal and organic matter concentrations and distributions in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Science of the Total Environment*, 153, 97–111.

Espinosa-Díaz, L. F., Sánchez-Cabeza, J. A., Sericano, J. L., Parra, J. P., Ibarra-Gutierrez, K. P., Garay-Tinoco, J. A., Betancourt-Portela, J. M., Alonso-Hernández, C., Ruiz-Fernández, A. C., Quejido-Cabezas, A., & Díaz-Asencio, M. (2021). Sedimentary record of the impact of management actions on pollution of Cartagena bay, Colombia. *Marine Pollution Bulletin*, 172(2). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112807>

Flores-Vanegas, M. I. (2014). *TES\_Flores 2014\_Fechado de sedimentos marinos para determinar tasas de sedimentación en el Golfo de Fonseca, La Unión, El Salvador*. 1–71.

Fournier, P., Blackman, M. J., & Bishop, R. L. (2009). Neutrónica ( INAA ) en el estudio del origen de la mayólica en México. *Arqueología*, 42, 151–165.

Gillio Meina, E., Niyogi, S., & Liber, K. (2020). Investigating the mechanism of vanadium toxicity in freshwater organisms. *Aquatic Toxicology*, 229(May), 105648. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105648>

Gluscock, M. D. (2017). An overview of neutron activation analysis. *Malaysian Magazine of Physics, Science and Ideas*, 1(r), 41–45.

Guzman, E., Ramos, C., & Dastgheib, A. (2020). Influence of the el nino phenomenon on shoreline evolution. Case study: Callao bay, Peru. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/jmse8020090>

Ibárcena, L. W. (2019). Estudio de la Contaminación por Metales Ecotóxicos en Sedimentos en la Bahía de Ite, Tacna. *Ciencia & Desarrollo*, 13, 28–35. <https://doi.org/10.33326/26176033.2011.13.273>

Londoño, L. F., Londoño, P. T., & Muñoz, F. G. (2016). Los Riesgos De Los Metales

Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)

Mamani, J., Carlotto, V., Rodríguez, J., Giralda, E., Santos, A., Cueva, E., Peña, D., Rodríguez, F., Chavez, L., Cereceda, C., Flores, R., & Choquehuanca, S. (2010). *Base de datos nacional de geocronología del Perú*. 9, 934–936.

María Valentina Fuentes-Hernández, & Octavio Antonio Sanguinetti Gamboa. (2019). Evaluación del riesgo ambiental de metales pesados en los sedimentos superficiales del saco del golfo de cariacó María. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(1), 101–114. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.01.07>

Montoya, R. E. (1995). Evaluación y estandarización del análisis por activación neutrónica según el método k-sub-cero, en el reactor nuclear RP-10. 103. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/26/049/26049301.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/26/049/26049301.pdf?r=1)

Munita, C. S., Glascock, M. D., & Hazenfratz, R. (2019). *Neutron Activation Analysis: An Overview* (Issue January). <https://doi.org/10.2174/9781681085722119030007>

Ontiveros-Cuadras, J. F., Ruiz-Fernández, A. C., Pérez-Bernal, L. H., Raygoza-Viera, J. R., & Sanchez-Cabeza, J. A. (2021). Historical reconstruction of trace element concentrations and fluxes in a tropical coastal lagoon (Mexican Pacific) derived from <sup>210</sup>Pb radiochronology. *Continental Shelf Research*, 213(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104315>

Pineda, V. (2009). Granulometría y geoquímica de los sedimentos marinos en el área comprendida entre el seno reloncaví y golfo corcovado, Chile. *Crucero Cimar 10 Fiordos. Ciencia y Tecnología Del Mar*.

Ramírez, R., & Azcona, M. (2017). Achterberg & Braungardt. *Rev Esp Méd Quir*, 22, 71–76.

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Mercedes, D., & Gonzáles, E. (2016). Contaminación

por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 165. <https://doi.org/10.1007/BF02796157>

Rubio, C., González Weller, D., Martín-Izquierdo, R. E., Revert, C., Rodríguez, I., & Hardisson, A. (2007). El zinc: Oligoelemento esencial. *Nutricion Hospitalaria*, 22(1), 101–107. <https://doi.org/10.23853/bsehm.2001.0510>

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1–64. <http://dx.doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>

Ruiz-Fernández, A. C. A. C., & Sanchez-Cabeza, J. A. (2019). *Guía Para el Uso de Sedimentos en la Reconstrucción Histórica de la Contaminación en Zonas Costeras. IAEA-TECDOC-1953*.

Ruiz-Fernández, A. C., & Hillaire-Marcel, C. (2009). 210Pb-derived ages for the reconstruction of terrestrial contaminant history into the Mexican Pacific coast: Potential and limitations. *Marine Pollution Bulletin*, 59(4–7), 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.05.006>

Salamanca, M., Chandía, C., Bermedo, L., & Hidalgo, M. (2021). *Evaluación temporal y espacial del contenido de metales pesados en sedimentos de la bahía de Quintero-Puchuncavi. October*.

Sanchez-Cabeza, J. A., & Ruiz-Fernández, A. C. (2012). 210Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 183–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.024>

Sanchez Cabeza, J. (2012). Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando 210Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones. *Organismo Internacional de Energía Atómica*, 118. [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1538\\_S\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1538_S_web.pdf)

Sánchez, G., Blas, N., & Chau, G. (2010). Informe Nacional Sobre El Estado Del Ambiente Marino Del Peru. *Instituto Del Mar Del Peru ( Imarpe )*, 1–175.

Sanchez, G., Orozco, R., & Guzmán, M. (2002). Bahía Del Callao, Perú. Evaluación Ambiental En Marzo 2002. *Informe Del Instituto Del Mar Del Perú*, 35(1), 27–41. <http://biblioimarpe.imarpe.gob.pe:8080/handle/123456789/1848%0Ahttp://biblioimarpe.imarpe.gob.pe:8080/bitstream/handle/123456789/1848/INF.35%281%29-2.pdf?sequence=1>

Schiffer, S., & Liber, K. (2017). Toxicity of aqueous vanadium to zooplankton and phytoplankton species of relevance to the athabasca oil sands region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137(October 2016), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.040>

Schramm, R. (2016). Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements. *Physical Sciences Reviews*, 1(9), 1–17. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>

Shah, C., Banerji, U. S., Chandana, K. R., & Bhushan, R. (2020). 210Pb dating of recent sediments from the continental shelf of western India: factors influencing sedimentation rates. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08415-x>

Toxqui, L., De Piero, A., Courtois, V., Bastida, S., Sánchez-Muniz, F. J., & Vaquero, M. P. (2010). Deficiencia y sobrecarga de hierro; implicaciones en el estado oxidativo y la salud cardiovascular. *Nutricion Hospitalaria*, 25(3), 350–365. <https://doi.org/10.3305/nh.2010.25.3.4583>

Trujillo, J., Caballero, J., & Ramón, J. (2019). Determinación De Las Concentraciones De Metales Pesados Presentes En El Material Particulado Pm10 Del Municipio De San José De Cúcuta, Norte De Santander. *Revista Ambiental Agua, Aire Y Suelo*, 10(1), 1–14. <https://doi.org/10.24054/19009178.v1.n1.2019.402>

Valdes, J., & Castillo, A. (2014). Evaluacion de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahias de Caldera (27 S), Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 42(3), 497–513. <https://doi.org/10.3856/vol42-issue3-fulltext-10>

Velazco Federico. (2011). Sedimentos marinos superficiales en la bahía del Callao,

Perú. 1997. *Boletín instituto del mar del Perú*, 26(1–2), 75–82.

Yao, M., Wang, D., & Zhao, M. (2015). Element Analysis Based on Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1. <https://doi.org/10.1155/2015/290593>

Ye, Z., Chen, J., Gao, L., Liang, Z., & Li, S. (2020). <sup>210</sup>Pb dating to investigate the historical variations and identification of different sources of heavy metal pollution in sediments of the Pearl River Estuary, Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, 150(July 2019), 110670. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110670>

Yeung, Z. L. L., Kwok, R. C. W., & Yu, K. N. (2003). *Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence ( EDXRF )*. 58, 339–346. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(02\)00351-2](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(02)00351-2)

## IX. Anexos

### ANEXO A: Certificado del Material de Referencia OIEA 158A sediment



**IAEA**  
International Atomic Energy Agency  
*Atoms for Peace and Development*

## Certified Reference Material CERTIFICATE

### IAEA-158A

#### MASS FRACTIONS OF TRACE ELEMENTS IN MARINE SEDIMENT SAMPLE

Certified mass fraction values  
(based on dry mass)

| Analyte | Certified Value <sup>(a)</sup><br>[mg kg <sup>-1</sup> ] | Expanded uncertainty <sup>(b)</sup><br>[mg kg <sup>-1</sup> ] |
|---------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Al      | $52.2 \times 10^3$                                       | $2.4 \times 10^3$                                             |
| As      | 12.0                                                     | 1.0                                                           |
| Ba      | $1.031 \times 10^3$                                      | $0.083 \times 10^3$                                           |
| Ca      | $65.3 \times 10^3$                                       | $2.8 \times 10^3$                                             |
| Cd      | 0.361                                                    | 0.043                                                         |
| Ce      | 54.1                                                     | 5.6                                                           |
| Co      | 9.19                                                     | 0.90                                                          |
| Cr      | 77.0                                                     | 8.2                                                           |
| Eu      | 1.098                                                    | 0.085                                                         |
| Fe      | $26.6 \times 10^3$                                       | $1.2 \times 10^3$                                             |
| K       | $20.5 \times 10^3$                                       | $1.5 \times 10^3$                                             |
| La      | 28.5                                                     | 3.1                                                           |
| Li      | 33.5                                                     | 3.3                                                           |
| Mg      | $10.86 \times 10^3$                                      | $0.58 \times 10^3$                                            |
| Mn      | 367                                                      | 19                                                            |
| Na      | $23.91 \times 10^3$                                      | $0.88 \times 10^3$                                            |

(a) Information on calculation of certified values

Certified values are calculated from the accepted data sets, each set being obtained by a different laboratory and/or a different method of determination following ISO Guide 35 [1].

(b) Information on method used for uncertainty estimation

The uncertainty is expressed as an expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$ , corresponding to a 95% level of confidence, estimated in accordance with the JCGM 100:2008 [2] and ISO Guide 35 [1].

**Certified mass fraction values (continued)**  
(based on dry mass)

| <b>Analyte</b> | <b>Certified Value<sup>(a)</sup><br/>[mg kg<sup>-1</sup>]</b> | <b>Expanded uncertainty <sup>(b)</sup><br/>[mg kg<sup>-1</sup>]</b> |
|----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Nd             | 25.1                                                          | 2.6                                                                 |
| Ni             | 31.1                                                          | 2.1                                                                 |
| Pb             | 41.0                                                          | 5.2                                                                 |
| Rb             | 87.4                                                          | 7.2                                                                 |
| Sm             | 4.64                                                          | 0.52                                                                |
| Sr             | 478                                                           | 54                                                                  |
| U              | 2.40                                                          | 0.33                                                                |
| V              | 74.1                                                          | 5.2                                                                 |
| Y              | 17.1                                                          | 1.1                                                                 |
| Yb             | 2.02                                                          | 0.24                                                                |
| Zn             | 141                                                           | 18                                                                  |

(a) Information on calculation of certified values

Certified values are calculated from the accepted data sets, each set being obtained by a different laboratory and/or a different method of determination following ISO Guide 35 [1].

(b) Information on method used for uncertainty estimation

The uncertainty is expressed as an expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$ , corresponding to a 95% level of confidence, estimated in accordance with the JCGM 100:2008 [2] and ISO Guide 35 [1].

**Information mass fraction values**  
(based on dry mass)

| <b>Analyte</b> | <b>Information Value<sup>(a)</sup><br/>[mg kg<sup>-1</sup>]</b> | <b>Expanded uncertainty <sup>(b)</sup><br/>[mg kg<sup>-1</sup>]</b> |
|----------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Ag             | 0.219                                                           | 0.031                                                               |
| Cs             | 3.58                                                            | 0.32                                                                |
| Cu             | 47                                                              | 14                                                                  |
| Dy             | 3.35                                                            | 0.41                                                                |
| Er             | 2.04                                                            | 0.21                                                                |
| Gd             | 4.47                                                            | 0.60                                                                |
| Hf             | 5.54                                                            | 0.43                                                                |
| Ho             | 0.692                                                           | 0.074                                                               |
| Lu             | 0.307                                                           | 0.026                                                               |

(a) Information on calculation of information values

Information values are calculated from the reported data sets, each set being obtained by a different laboratory and/or a different method of determination following ISO Guide 35 [1].

(b) Information on method used for uncertainty estimation.

The uncertainty is expressed as an expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$ , corresponding to a 95% level of confidence estimated in accordance with the JCGM 100:2008 [2] and ISO Guide 35 [1].

### Issue and expiry date

The issue date of this Certified Reference Material is **June 2023**. The revision number (if any) and issue date of this certificate are provided in the footer of this document. Based on experience with similar materials, the validity of this certificate expires in **June 2028**. The IAEA is monitoring the long-term stability of the material and customers will be informed in case of any observed change.

### Legal disclaimer

The IAEA makes no warranties, expressed or implied, with respect to the data contained in this certificate and shall not be liable for any damage that may result from the use of such data.

### Citation of this certificate

It is suggested to cite this certificate according to the following example, as appropriate to the citation format used: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Certificate, Certified Reference Material IAEA-158A, IAEA, Vienna. (The latest version published applies, see "Note" below).

### Note

Assigned values as stated in this certificate may be updated if more information becomes available. Users of this material should ensure that the certificate in their possession is current. The current version is available on the IAEA's Reference Products website: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Index-for-Trace-Elements.aspx>

### Further information

For further information regarding this material, please contact the producer:

Marine Environmental Studies Laboratory  
IAEA Marine Environment Laboratories  
International Atomic Energy Agency  
4 Quai Antoine 1er  
98000 Monaco  
Tel: +377 97 97 72 72  
E-mail: [NAEL-MESL.Contact-Point@iaea.org](mailto:NAEL-MESL.Contact-Point@iaea.org)

### References

- [1] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability, ISO Guide 35:2017, ISO, Geneva (2017).
- [2] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM), Evaluation of Measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections), (2008).  
[http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)

- [3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Certification of Trace Elements Mass fractions in IAEA 158A Marine Sediment Sample, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. (IAEA/AQ/xx), IAEA, Vienna (YYYY).

Azemard Sabine  
Project Officer,  
IAEA MESL

Federica Camin  
Chair,  
RM Certification Committee

The project officer is responsible for the content of this certificate.

The Chair of the RM Certification Committee approves this certificate and authorizes its release on behalf of the Committee.

## ANEXO B: acrónimos

**ACRÓNIMOS**

|        |                                                                |
|--------|----------------------------------------------------------------|
| AAN    | Análisis de Activación Neutrónica                              |
| TEL    | Nivel de Efecto Umbral                                         |
| PEL    | Nivel de Efecto Probable                                       |
| FRXED  | Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva                 |
| INDE   | Investigación y Desarrollo                                     |
| IPEN   | Instituto Peruano de Energía Nuclear                           |
| IMARPE | Instituto del Mar del Perú                                     |
| AAN    | Análisis de Activación Neutrónica                              |
| EPA    | Agencia de Protección Ambiental                                |
| OIEA   | Organismo Internacional de Energía Atómica                     |
| NOAA   | La Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica   |
| PGNAA  | Análisis por Rayos Gamma Instantáneos de Activación Neutrónica |
| DGNAA  | Análisis de Activación con Neutrones Retardada                 |
| CRS    | Tasa de Suministro Constante                                   |
| CFCS   | Concentración Constante de Sedimentación Constante             |